N° d'Enregistrement au C. N. R. S. AO 8386

THÈSE

de Doctorat d'État ès Sciences Physiques

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

PAUL-PHILIPPE CORD

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences

SUJET DE LA THÈSE :

Contribution à l'étude des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$ de la série magnésienne

soutenue le 11 janvier 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	AMIEL	Président
	PANNETIER	Examinateurs
	MONTARNAL	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543902_0006

N° d'Enregistrement au C. N. R. S. AO 8386

THÈSE

de Doctorat d'État ès Sciences Physiques

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

PAUL-PHILIPPE CORD

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences

SUJET DE LA THÈSE :

Contribution à l'étude des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$ de la série magnésienne

soutenue le 11 janvier 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	AMIEL	Président
	PANNETIER	Examinateurs
	MONTARNAL	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

L'imagination est plus importante

que la connaissance.

EINSTEIN

A Madeleine

AVANT PROPOS

Cette thèse a été préparée dans le laboratoire de Monsieur le Professeur PANNETIER. Nous le remercions vivement pour l'intérêt qu'il a porté à l'accomplissement de ce travail.

Nous exprimons à Monsieur le Professeur AMIEL et à Monsieur MONTARNAL, Directeur de Recherche à l'Institut Français du Pétrole, qui nous ont fait l'honneur d'accepter d'être membres du Jury chargé d'examiner cette thèse, notre profonde gratitude.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur COURTINE pour la qualité de l'enseignement qu'il nous a prodigué et pour les nombreuses discussions qu'il a suscitées et qui ont animé ce travail.

Nous remercions Monsieur GUILLERMET qui nous a guidé dans l'interprétation des spectres de vibration. Enfin nous ne saurions oublier nos camarades de laboratoire, en particulier Messieurs BONNAIRE et DEREIGNE pour leurs collaborations et pour leurs nombreuses discussions qui ont toujours été très fructueuses.

Nous remercions enfin le personnel technique, et peut être plus particulièrement Messieurs BANCHET et GIRAUD pour leur contribution à ce travail.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

SOMMAIRE

A - INTRODUCTION P. 1

B - PREPARATIONS ET ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES DU TYPE $A^{II} B^{VI} O_4$ ANHYDRES ET HYDRATES. P. 4

Ch. I B - Mise en évidence du polymorphisme des chromates et des molybdates anhydres. P. 10

Ch. II B - Préparations des métallochromates et des chromates doubles. P.17

Ch. III B - Caractérisation structurale des métallochromates et des chromates doubles. P. 26

Ch. IV B - Comportement thermique des métallochromates. Méthodes générales de synthèse des composés du type $A^{II} B^{VI} O_4$. P. 43

C - CONTRIBUTION A L'INTERPRETATION DU POLYMORPHISME DES COMPOSES DU TYPE $A^{II} B^{VI} O_4$. P. 55

Ch. I C - Analyse des structures cristallographiques des composés du type $A^{II} B^{VI} O_4$. P.58

Ch. II C - Spectres de vibration des chromates et des molybdates anhydres de la série magnésienne. P. 74

Ch. III C - Etude thermodynamique et électronique du polymorphisme des composés du type $A^{II} B^{VI} O_4$. P. 96

D - CONTRIBUTION A L'INTERPRETATION DES PROPRIETES CATALYTIQUES DU MOLYBDATE DE COBALT. P. 111

E - CONCLUSION. P. 128

F - TECHNIQUES EXPERIMENTALES. P. 132

A - INTRODUCTION

Il est à présent bien connu que dans les réactions solide-gaz ou solide-solide, la réactivité chimique d'un composé dépend non seulement de ses propriétés superficielles et de ses défauts cristallins, mais également de ses propriétés massiques (structure cristalline, nature des liaisons) qui en sont l'origine.

Au cours de ce travail, l'une de nos préoccupations essentielles a été de chercher à relier les propriétés massiques et la réactivité chimique de certains oxydes ou oxysels, catalyseurs d'oxydation ménagée des paraffines et des oléfines. La connaissance de celles-ci est issue de l'interprétation des propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques du solide. La faible symétrie et parfois le caractère mixte des liaisons dans les solides étudiés rendent cette interprétation difficile et les résultats des calculs sont souvent entachés d'une erreur importante. Aussi, faute de pouvoir déterminer de façon exhaustive l'ensemble des propriétés massiques d'un seul composé, nous avons préféré le situer dans une famille de composés la plus vaste possible et déduire ses propriétés spécifiques par comparaison avec celles des autres éléments de la famille. Aussi, parmi les catalyseurs d'oxydation déshydrogénante des paraffines et des oléfines, nous avons étudié le molybdate de cobalt $CoMoO_4$ qui appartient au groupe de composés du type $A^{II}B^{VI}O_4$ avec A^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et B^{VI} = S, Se, Cr, Mo, W.

... ...

L'ensemble des études antérieures relatives à ces composés montre que ce sont des oxysels, isolants, paramagnétiques, stoechiométriques et réductibles. Ils offrent toujours un groupement (A^{II} O_6) et la coordination du cation B^{VI} est soit tétraédrique, soit octaédrique : cependant, malgré le nombre élevé de travaux récents effectués sur ces oxysels, les difficultés des interprétations de leurs caractéristiques physiques rendent ces composés moins accessibles à notre connaissance que bien d'autres catégories de phases oxygénées. Nous en avons donc repris l'étude comparative.

Parmi les composés du type A^{II} B^{BI} O_4, les chromates anhydres de la série magnésienne sont les plus mal connus. Cela tient à leur difficulté de préparation ; aussi, nous avons particulièrement développé ce point en recherchant de nouvelles méthodes de synthèse de ces composés. Dans ce cadre d'étude, nous serons amenés à préciser la nature des phases obtenues par double décomposition à partir d'un chromate alcalin et d'un sel soluble d'un métal de transition. Ceci permettra, entre autres résultats, de mettre en évidence une nouvelle famille cristallochimique dont le chef de file est un minéral, la Natrochalcite. Elle admet pour formule générale : $\left[M^{I}\ A^{II}_{2}\ (BO_4)_2\ OH,\ H_2O\right]$ (M^{I} est un métal alcalin, A^{II} un métal de transition et BO_4^{2-} l'ion sulfate, séléniate, chromate et molybdate). Les éléments de cette famille seront très précieux pour interpéter les propriétés vibrationnelles et électroniques des composés du type A^{II} B^{VI} O_4 parce que, dans leur structure, les ions et groupements polyatomiques sont moins déformés que dans celles des sels anhydres correspondants.

.../...

L'étude de la préparation des chromates et des molybdates anhydres nous permettra de préciser l'allotropie de ces sels. En se plaçant dans le cadre général des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$, nous en chercherons une interprétation dans la seconde partie du travail.

Dans ce but, nous montrerons d'abord que les diverses structures de ces composés peuvent s'analyser de façon simple, à partir des plans les plus denses de leur réseau d'atomes d'Oxygène. Cette analyse précisera la filiation structurale existant entre ces différents sels et permettra une description topochimique des transitions polymorphiques observées. Comme celles-ci font parfois intervenir une modification de l'environnement du cation B^{VI}, nous analyserons ensuite les spectres de vibration des chromates et des molybdates des éléments de transition pour préciser la coordination de l'ion B^{+6} et la nature de la liaison B^{VI}-O dans ces composés.

Enfin, l'étude des spectres des transitions électroniques des sulfates, séléniates, chromates et molybdates de Cobalt et de Nickel caractérisera leurs liaisons A^{II}-O et montrera quantitativement l'influence de "l'énergie de stabilisation" due au champ cristallin sur leurs polymorphismes. Ces derniers résultats seront comparés aux enthalpies de transition mesurées.

Enfin, dans la troisième partie de ce travail, à partir de l'ensemble des résultats obtenus, nous proposerons une discussion sur les mécanismes généralement proposés de l'activité catalytique du molybdate de Cobalt et des autres catalyseurs d'oxydation ménagée des oléfines et des paraffines.

... ...

B - PREPARATIONS ET ETUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES DU TYPE $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$ ANHYDRES ET HYDRATES.

Rappel bibliographique.

Les composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$, dans lesquels A^{II} est un cation de la série magnésienne (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et parfois Cd) et $(B^{VI}\ O_4)^{2-}$, l'ion sulfate, séléniate, chromate, molybdate et tungstate, présentent un nombre restreint de structures cristallines. Le tableau I donne leur dénomination et leurs caractéristiques structurales.

Tableau I

Principales structures présentées par les composés du type A B O_4.

DENOMINATION	α	β	A	B	C	W
Système	orthorh. (1)*	orthorh. (3)*	monocl. (4)*	monocl. (5-6)*	tricl. (7)*	monocl. (8)*
Type	Ni SO_4 (2)*	Cu SO_4 (3)*	Mn Mo O_4 (4)*	Co Mo O_4 (5-6)*	Zn Mo O_4 (7)*	Ni W O_4 (8)*
Groupe d'espace	D_{2h}^{17} Cmcm	D_{2h}^{16} Pbnm	C_{2h}^{3} C2/m	C_{2h}^{3} C2/m	$P\bar{1}$	C_{2h}^{4} P2/6
Coordination du cation A^{II}	octaèd.	octaèd.	octaèd.	octaèd.	octaèd.	octaèd.
Coordination du cation B^{VI}	tétraèd.	tétraèd.	tétraèd.	octaèd.	tétraèd.	octaèd.

* *référence des auteurs.*

.../...

La structure α (fig. I) a été décrite par W. BRANDT (1). Les octaèdres ($A^{II}O_6$) se tiennent par une arête et forment, selon l'axe c, des chaînes infinies reliées entre elles par les tétraèdres BO_4.

La variété β (P.A. KOKKOROS (3)) ne se différencie de la précédente que par l'orientation des tétraèdres. La déformation des groupements polyatomiques est, cependant, plus importante dans ce cas.

G.W. SMITH (5-6) (fig. II) a montré que la structure B dérive de celle CoO. Selon l'axe c, on observe des chaînes d'octaèdres ayant une arête commune et alternativement remplis par un cation A^{II} et B^{VI}. Chacune de ces chaînes est entourée de quatre autres chaînes identiques, reliées à la première par les sommets des octaèdres. Entre ces chaînes remplies, on observe des chaînes octaédriques vides.

La structure A (fig. II) dérive (S.C. ABRAHAMS (4)) de la structure B, elle s'en distingue par la coordination tétraédrique du cation B^{VI}.

Dans la structure W (P.O. KEELING (8)), on observe, selon l'axe c, des chaînes identiques d'octaèdres (BO_6) et (AO_6) ; deux chaînes successives sont reliées entre elles par des sommets d'octaèdres.

La structure C (S.C. ABRAHAMS (7)) est de symétrie moins élevée. Nous retiendrons simplement la coordination tétraédrique du cation B^{VI}.

.../...

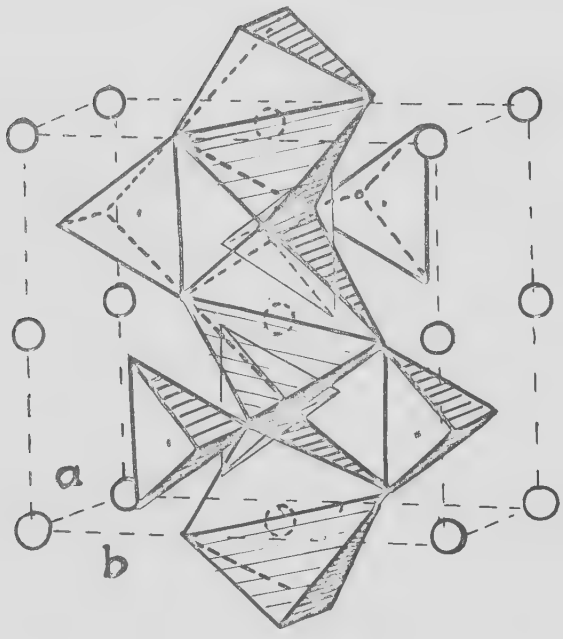
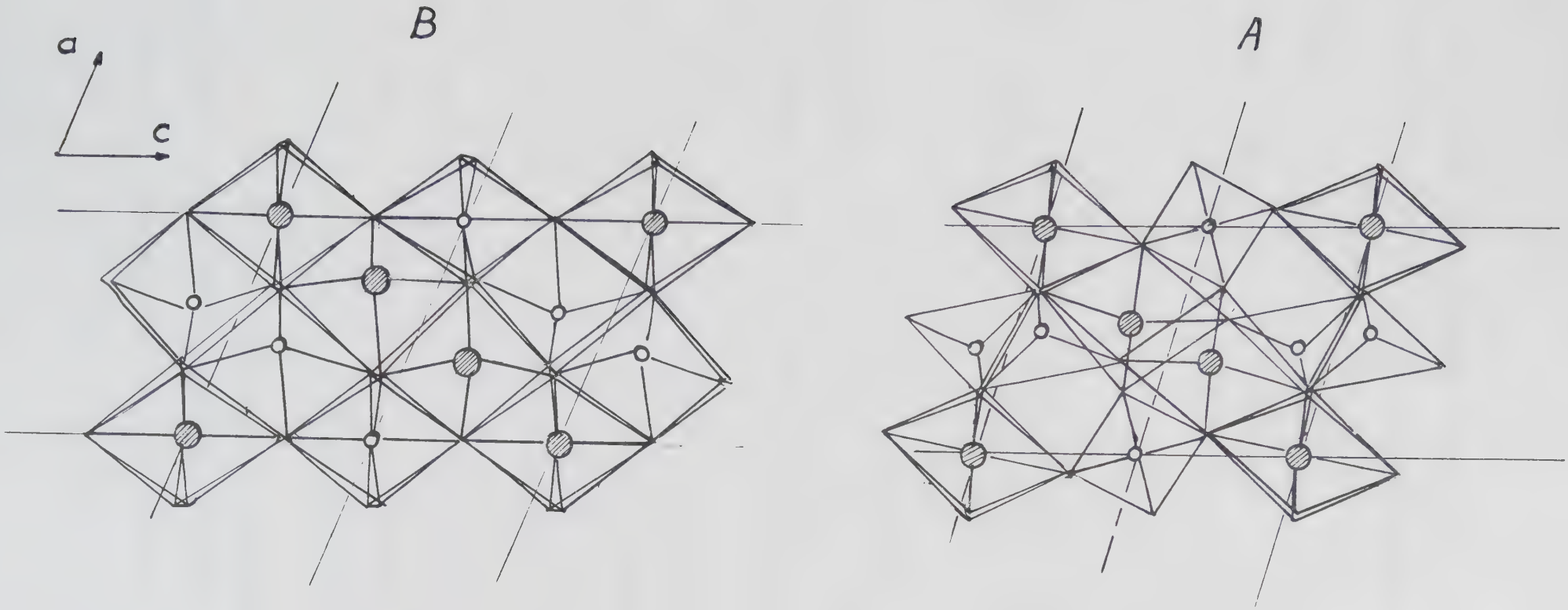


Fig. I

Structure α selon K. BRANDT.



⊘..... A^{II}

○..... B^{VI}

Fig. II

Structure A et b selon G.M. SMITH (3 - b) et J.C. ABRAHAMS (4).

Le tableau II présente les différentes variétés allotropiques des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$ connues.

Tableau II

Variétés allotropiques des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$.

A^{II} \ B^{VI}	S	Se	Cr	Mo	W
Mg	α,β (11,18)*	α,β (14)*	α (21)*	A,W (4,22,24)*	W (8,9)*
Mn	α (19)*	α,β (14)*	α (1)*	A,W (4,22,24)*	W (8,9)*
Fe	α,β (12,14)*	α,β (14)*	α (1)*	I** W (24)*	W (8,9)*
Co	α,β (15)*	α,β (14)*	α (1)*	B,W (5,6,24)*	W (8,9)*
Ni	α (2,10)*	α (14)*	α (1)*	B,W (5,6,24)*	W (8,9)*
Cu	α,β (3,14)*	α,β (14)*	α (1)*	C,W (7,23,24)*	W (8,9)*
Zn	β (3,14)*	α,β (14,21)*	α (1)*	C,W (7,24)*	W (8,9)*
Cd			α (1)*		

* *référence des auteurs.*

** *structure non encore déterminée.*

Il appelle un certain nombre de remarques :

- les sulfates et séléniates présentent un même polymorphisme α, β ; la transition correspondante présente des analogies (cf. partie C) avec celle W → A des molybdates ;

.../...

- les nombreuses études des tungstates de la série magnésienne confirment l'absence d'allotropisme de ces sels ;

- les molybdates cristallisent au moins dans quatre structures cristallines différentes qui se distinguent, en particulier, par la coordination du cation Mo^{+6}.

En outre, certains auteurs auraient observé une variété allotropique A pour le molybdate de Cobalt.

Nous avons repris l'étude du polymorphisme des chromates et des molybdates de la série magnésienne.

Nous confirmerons d'abord que Co Mo O_4 présente une transition polymorphique $B \rightleftarrows A$. Elle est particulière car c'est la seule transformation polymorphique réversible des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$.

D'autre part, nous montrerons que la synthèse, par voie sèche, du chromate de magnésium permet de préparer ce sel dans une nouvelle variété polymorphique A. L'extension de cette méthode de synthèse aux autres chromates de la série magnésienne nécessitera la préparation de sels hydratés ; aussi, nous étudierons les produits obtenus par double décomposition entre un chromate alcalin et un sel soluble d'un métal de transition. Enfin, nous établirons les principales méthodes de synthèse des composés du type $A^{II}\ B^{VI}$ dans leurs différentes variétés allotropiques.

.../...

CHAPITRE I B

Mise en évidence du polymorphisme des chromates et des molybdates anhydres.

1) - Introduction.

Dans le cadre de l'étude du polymorphisme présenté par les composés du type $A^{II} B^{VI} O_4$, nous avons isolé une nouvelle variété allotropique du molybdate de Cobalt (67) et du chromate de magnésium (66).

2) - Etude du molybdate de Cobalt anhydre.

2.1) - Généralités.

Le molybdate de Cobalt est connu en structure B (5,6). Sous haute pression, il cristallise en structure W (Wolframite) (24). Dans les deux cas, le Co^{+2} et le Mo^{+6} sont en coordination octaédrique (5,6,8). Nous avons montré (67) que ce sel cristallise aussi en structure A et que, dans ce cas, la coordination du cation Mo^{+6} est de quatre (4).

2.2) - Formation de $Co Mo O_4$ A.

Le molybdate de Cobalt en structure B se transforme à 430°C, dans une réaction faiblement endothermique, en structure A. La transformation inverse n'a lieu à 35°C que si l'échantillon a été préalablement porté à une température d'environ 1000°C sous atmosphère neutre. Dans le cas contraire, on observe une métastabilité de la forme A à température ordinaire ; celle-ci est détruite par broyage qui provoque la transformation A → B.

.../...

Tableau I

Diagramme de diffraction X de Co Mo O_4 A (λ_{Fe} = 1,93597 Å).

hkl	d_{hkl} (Å) obs	d_{hkl} (Å) calc	$\frac{I}{I_o}$	hkl	d_{hkl} (Å) obs	d_{hkl} (Å) calc	$\frac{I}{I_o}$
001	6,70	6,71	1	113		2,007	
110		6,73		312	2,007	2,008	3
020		4,63		331		2,008	
201	4,65	4,65	13	$51\bar{1}$	1,994	1,995	5
021	3,809	3,814	24	$40\bar{3}$	1,959	1,961	4
201	3,490	3,495	15	241	1,932	1,931	7
002	3,358	3,359	100	421	1,917	1,917	3
220		3,362		042	1,909	1,907	7
$11\bar{2}$		3,280		510		1,912	
221	3,274	3,282	12	$13\bar{3}$	1,865	1,864	2
$20\bar{2}$	3,237	3,246	5	$20\bar{4}$	1,755	1,754	6
$31\bar{1}$	3,135	3,141	13	$11\bar{4}$		1,712	
310	3,071	3,073	2	223		1,712	
$11\bar{2}$		2,787		$33\bar{2}$	1,714	1,712	7
$13\bar{1}$	2,787	2,789	10	$44\bar{1}$		1,714	
221		2,790		511		1,714	
022	2,716	2,720	4	$53\bar{1}$	1,704	1,704	7
$22\bar{2}$	2,658	2,659	9	004		1,680	
400	2,443	2,442	6	$31\bar{4}$	1,681	1,682	10
040		2,317		440		1,681	
$13\bar{2}$	2,315	2,318	9	$53\bar{2}$	1,652	1,652	5
003	2,240	2,239	6	530		1,651	
330		2,241		024	1,578	1,579	7
222	2,168	2,168	8	$35\bar{2}$	1,541	1,542	5
132	2,123	2,124	3	$42\bar{4}$	1,531	1,532	5
$42\bar{2}$	2,081	2,078	7	061	1,505	1,505	5
$24\bar{1}$	2,073	2,074	2	$33\bar{4}$	1,497	1,496	5
$22\bar{3}$	2,064	2,065	5	$44\bar{3}$		1,497	
$33\bar{2}$		2,066		260	1,471	1,473	4
				243	1,443	1,442	3

.../...

Tableau II

Diagramme de diffraction X de $Mg\ Mo\ O_4$ (λ_{Co} = 1,788920 Å).

hkl	d_{hkl} (Å) obs	d_{hkl} (Å) calc	$\frac{I}{I_o}$	hkl	d_{hkl} (Å) obs	d_{hkl} (Å) calc	$\frac{I}{I_o}$
001	6,79	6,73	2	$51\bar{1}$	2,008	2,009	5
110		6,76		$40\bar{3}$	1,967	1,967	4
$11\bar{1}$	5,36	5,33	3	241	1,938	1,937	9
$20\bar{1}$	4,69	4,57	12	510	1,927	1,926	10
111	4,363	4,354	2	042	1,911	1,911	7
021	3,829	3,882	23	$24\bar{2}$	1,889	1,889	2
				$13\bar{3}$	1,866	1,866	2
201	3,518	3,517	15	$20\bar{4}$	1,756	1,756	6
002	3,377	3,366	100	$33\bar{2}$	1,722	1,720	6
220		3,378		$44\bar{1}$		1,721	
$11\bar{2}$	3,287	3,285	11	$06\bar{1}$	1,713	1,713	7
$22\bar{1}$		3,293					
$20\bar{2}$	3,255	3,253	5	$53\bar{1}$	1,689	1,689	10
$31\bar{1}$	3,159	3,159	12	242		1,690	
				440		1,689	
310	3,095	3,095	2	$53\bar{2}$	1,659	1,660	5
$11\bar{2}$	2,798	2,798	10	$44\bar{2}$	1,646	1,647	5
$13\bar{1}$		2,795		$40\bar{4}$	1,627	1,626	3
221		2,803		043	1,613	1,613	3
022	2,725	2,725	4	024	1,152	1,152	5
$31\bar{2}$	2,671	2,671	9	$62\bar{2}$	1,579	1,579	6
$22\bar{2}$	2,665	2,664	9	152	1,569	1,569	2
131	2,623	2,621	2	060	1,547	1,548	3
$40\bar{1}$	2,564	2,564	1	$35\bar{2}$	1,542	1,546	3
400	2,460	2,461	7	$42\bar{4}$	1,534	1,535	4
$04\bar{0}$	2,323	2,321	9	061	1,508	1,508	5
$13\bar{2}$		2,322		$44\bar{3}$	1,500	1,501	3
330	2,252	2,251	7	$51\bar{4}$	1,495	1,495	4
$00\bar{3}$	2,244	2,244	6	$26\bar{0}$	1,476	1,476	3
$42\bar{1}$		2,245		$62\bar{3}$		1,476	
222	2,177	2,177	6	333	1,451	1,451	2
420		2,175					
132	2,129	2,129	2	243	1,446	1,446	4
$42\bar{2}$	2,087	2,087	6	$24\bar{4}$	1,400	1,400	5
$24\bar{1}$	2,080	2,087	7	224	1,399	1,399	5
$33\bar{2}$	2,072	2,079	5	423	1,393	1,393	2
$22\bar{3}$	2,067	2,068	5	$55\bar{1}$	1,379	1,379	3
				$64\bar{1}$		1,378	
312	2,019	2,019	3	$52\bar{4}$	1,360	1,360	3
331		2,018		$64\bar{2}$		1,360	
023		2,020					
113	2,012	2,013	5				

Tableau III

Paramètres de maille de Mg Mo O_4
et de Co Mo O_4 A.

	a Å	b Å	c Å	β°	d th	d ex 25°	Z*
Mg Mo O_4**	$10,28_9$	$9,28_5$	$7,03_4$	106°52'	3,72	3,81	8
Co Mo O_4 A	$10,21_3$	$9,26_8$	$7,02_2$	106°56'	4,57	4,25	8

* *Z = nombre de groupements moléculaires par maille.*

** *les paramètres de maille calculés par L.P. LYOVSKINA et Al* (22) *ont dû être affinés pour permettre l'indexation de son diagramme de diffraction X.*

2.3) - Caractérisation de Co Mo O_4 A.

Cette étude a été réalisée à partir d'échantillons de Co Mo O_4 A obtenus par oxydation à 600°C du molybdite de Cobalt $Co_2 Mo_3 O_8$ (67).

Le diagramme de diffraction X de Co Mo O_4 A (tableau I) a été indexé par analogie avec celui de Mg Mo O_4 (tableau II). Le tableau III donne les paramètres de maille de Mg Mo O_4 et de Co Mo O_4 A après affinement.

2.4) - Conclusion.

STEIHT et CHAMBERLAND (27-28) ont montré que cette transition B $\rightleftarrows$ A est aussi observée dans le cas des molydbates de Ni et de Fe.

.../...

Ainsi, les molybdates présentent une transition polymorphique particulière. Dans la seconde partie de notre travail, nous en chercherons une interprétation.

3) - Etude du chromate de magnésium.

3.1) - Généralités.

Les chromates anhydres des éléments de transition, préparés par la méthode de BRIGGS (65), cristallisent en structure α (1). Plus récemment, COURTINE (21) a formé le chromate de magnésium cristallisé dans cette même structure. Nous avons préparé ce sel cristallisé en structure A, isotype de celle de $Mg\ Mo\ O_4$.

3.2) - Préparation et caractérisation de $Mg\ Cr\ O_4$ A.

Après déshydratation (15 mn à 300°C sous vide), le chromate de magnésium ($Mg\ Cr\ O_4$, 7 H_2O) est traité 6 heures à 600°C sous 200 bars d'oxygène.

Le produit obtenu, jaune brun, est $Mg\ Cr\ O_4$ anhydre cristallisé en structure A.

Son diagramme de diffraction (tableau IV) a été indexé par analogie avec celui de $Mg\ Mo\ O_4$. Les paramètres après affinement sont :

$a = 9,95_9 \pm 0,005$ Å
$b = 9,14_0 \pm 0,005$ Å
$c = 6,74_9 \pm 0,005$ Å
$\beta = 103° 42'$

$d_{th} = 3,12$
$d_{exp} = 3,04$
$Z = 8$ groupements formulaires par maille.

.../...

Tableau IV

Diagramme de diffraction X de Mg Cr O_4 A* (λ_{Cr} = 2,28962 Å)

hkl	d_{hkl} obs (Å)	d_{hkl} calc (Å)	$\frac{I}{I_o}$
110 001	6,69	6,65	f
$20\bar{1}$	4,43	4,43	f
021	3,757	3,750	m
201	3,513	3,516	f
220	3,319	3,322	TF
002	3,278	3,278	tf
$11\bar{2}$	3,144	3,150	m
$20\bar{2}$	3,072	3,072	f
311	3,030	3,030	f
112	2,764	3,766	tf
022	2,662	2,663	tf
$22\bar{2}$	2,544	2,549	m
400	2,415	2,419	tf
040	2,287	2,285	tf
330	2,218	2,215	m
$00\bar{3}$ $11\bar{3}$	2,184	2,185 2,184	m
222	2,164	2,169	m
132	2,107	2,102	f
$24\bar{1}$	2,032	2,030	tf
$33\bar{2}$ $44\bar{2}$	1,988	1,991 1,991	f
$51\bar{1}$	1,941	1,942	tf
$42\bar{1}$ 241	1,916	1,917 1,916	m
$40\bar{3}$	1,855	1,855	f
$44\bar{1}$ $20\bar{4}$	1,677	1,677 1,677	F
$53\bar{1}$ 400	1,663	1,665 1,661	F
442 350	1,592	1,589 1,590	m
024	1,544	1,543	m
061	1,485	1,484	f
$42\bar{4}$ $61\bar{3}$	1,457	1,456 1,456	m
333	1,443	1,443	m
243	1,432	1,431	m
$62\bar{3}$ $71\bar{1}$	1,404	1,404 1,405	m

* *le diagramme a été réalisé en chambre sous vide.*

.../...

3.3) - Conclusion.

L'existence du polymorphisme du Mg Cr O_4 laisse prévoir un phénomène analogue pour les autres chromates de la série magnésienne ; les travaux de O. MULLER et al. (29) ont montré que Cd Cr O_4 peut être aussi préparé en structure A.

La transposition de la méthode de préparation de Mg Cr O_4 A aux sels des éléments de transition nécessite la synthèse des chromates hydratés correspondants, encore inconnus à ce jour et qui font l'objet du chapitre II.

CHAPITRE II B

Préparation des métallochromates et des chromates doubles.

Dans le cadre de l'étude des chromates hydratés des métaux divalents de transition, nous avons analysé les produits obtenus par double décomposition à partir d'un chromate alcalin et d'un sel soluble d'un métal de transition. Dans le cas général, ce sont les métallochromates, dont la formule dualiste proposée par GROGUER (30) est :

$$(M^{I}_{2}\,O,\ 4\ A^{II}\ Cr^{VI}\ O_4,\ 3\ H_2O)$$

(M est un métal alcalin, A^{II} un métal de transition) ; dans la suite de notre exposé, nous les noterons simplement sous la forme (M, A, B) avec, dans le cas des métallochromates, B = Cr.

Dans ce chapitre, nous présenterons les préparations et les dosages de ces sels ; leurs caractéristiques radiocristallographiques seront précisées dans le chapitre suivant. Auparavant, nous analyserons les données bibliographiques.

1) - Etude bibliographique et généralités.

L'étude bibliographique de ces composés (tableau I) montre que les métallochromates de zinc et de Cadmium ont été les plus étudiés ; ce fait est dû à leur grand intérêt industriel (jaune de Zinc) qui a orienté les différents travaux vers la recherche de leur préparation et de leur cristallisation. Parmi les autres métallochromates, seuls les sels de sodium, de Cobalt et de Cuivre présentent des cristaux visibles au microscope

.../...

optique (31), les autres, non cristallisés, dont la composition est généralement éloignée de la formule théorique (30, 31, 36), n'ont pas une existence certaine. Remarquons cependant que, d'après A.I. TSAVERA (39), le sel amorphe (K, Cu, Cr) a une composition proche de celle d'un métallochromate. Signalons enfin que, par une étude magnétique, M. NORTZ (33) avait tenté d'élucider la nature des liaisons entre les différents atomes.

Tableau I

Bibliographie des métallochromates

A^{II} \ B^{VI}	Na	K	NH_4	Rb	Cs
Mn	inconnu	inconnu	inconnu	inconnu	inconnu
Fe	inconnu	inconnu	inconnu	inconnu	inconnu
Co	(31)	(*)(**)(30)	(*)(**)(31)	inconnu	inconnu
Ni	(*)(**)(31)	(*)(**)(31)	(*)(**)(31)	inconnu	inconnu
Cu	(31)	(*)(**)(30)	(*)(**)(31,36)	inconnu	inconnu
Zn	(32,34)	(30,32,35)	(*)(31,32,34)	inconnu	inconnu
Cd	Ne se forme pas (31,32)	(30,32)	(30,32)	inconnu	inconnu

(*) *composé amorphe au microscope optique.*

(**) *composé dont la composition chimique présente un écart à la composition idéale.*

.../...

De ces données bibliographiques, il ressort :

1) - que, dans les préparations, n'ont pas toujours été explicités : la nature des réactions chimiques (30,31), les quantités de réactifs mis en présence (30,31) et les pH de précipitation (30) ;

2) - qu'il n'est pas possible d'affirmer l'unicité et l'entité chimique de ces phases, en raison des écarts fréquents à la stoechiométrie (30,36), de l'évolution de la composition en fonction du pH de précipitation et surtout de l'absence d'études structurales.

Nous avons donc repris et étendu l'étude de ces composés sur le plan de leurs préparations et de leurs structures cristallines inconnues jusqu'à ce jour. Ceci nous conduit aux résultats suivants :

Nous avons rencontré trois types de phases identifiées par leur diagramme de diffraction X :

1/ - le type N est le plus répandu ; il correspond à la formule chimique $(M^{I}_2O,\ 4\ A^{II}\ B^{VI}\ O_4,\ 3\ H_2O)$* ou $M^{I}\ A^{II}_2\ (B^{VI}\ O_4)_2\ OH,\ H_2O$;

2/ - le type M proche du précédent et correspondant sensiblement à la même formule chimique ;

3/ - le type L qui est un sel double anhydre de formule $M^{I}_2\ A^{II}_2\ (B^{VI}\ O_4)_3$.

Le tableau II résume les principaux résultats. Les sels de Fe ne se forment pas en raison du couple oxydoréducteur Fe^{II}/Cr^{VI}.

.....

* M^{I} ion alcalin, A^{II} métal divalent de la série magnésienne, $(B^{VI}\ O_4)^{2-}$ l'ion sulfate, séléniate, chromate ou molybdate.

Tableau II

Nature des phases obtenues par double décomposition à partir d'un chromate alcalin et d'un sel soluble d'un métal de transition.

M^{I} / A^{II}	Na	K	NH_4	Rb	Cs
Mn	⋆ (0,81)	N (0,60)	N (0,56) L	(a) (0,56)	L (0,49)
Co	N (0,73)	N (0,54)	N (0,50	⋆ (0,50)	⋆ (0,44)
Ni	N (0,68)	⋆ (0,50)	⋆ (0,47)	⋆ (0,46)	⋆ (0,41)
Cu	N (0,72)	N (0,53)	⋆ (0,49)	⋆ (0,49)	⋆ (0,43)
Zn	N (0,73)	N (0,54)	M (0,51)	⋆ (0,50)	⋆ (0,44)
Cd	⋆ (0,93)	N (0,69)	N (0,64)	N (0,64)	N (0,56)

(a) *composé non identifié.*

⋆ *composé non cristallisé.*

En indice, le rapport des rayons ioniques $\frac{R_M^I}{R_A^{II}}$ *(calculés à partir des données de R.D. SHANON et C.T. PREWIT* (37) *et de P.Ph. CORD* (38).

On peut remarquer que, la cristallisation d'un sel en structure N implique un rapport de leurs rayons ioniques $\alpha = R_M I / R_A II$ compris sensiblement entre les valeurs $0,5 < \alpha < 0,8$.

Nous allons à présent étudier ces différentes phases. Nous présenterons d'abord leurs préparations et leurs dosages, leurs caractéristiques structurales seront présentées dans le chapitre suivant.

.../...

2) - Préparations et dosages.

2.1) - Préparations.

Ces composés sont obtenus par double décomposition à partir d'un chromate alcalin et d'un sel soluble d'un métal de transition.

Dans ce type de préparations, il est toujours nécessaire de contrôler, non seulement les quantités de réactifs introduits, mais aussi le pH de précipitation. Nos synthèses ont fait intervenir les réactions suivantes :

- pour les composés de structure M et N :

$$2\ M^{I}_{2}\ Cr^{VI}\ O_4 + 2\ A^{II}\ (NO_3)_2 + 2\ H_2O \rightarrow$$
$$\left[M^{I}_{2}\ A^{II}_{2}\ (Cr^{VI}\ O_4)_2\ OH,\ H_2O\right] + 3\ M^{I}\ NO_3 + H\ NO_3 \qquad (\alpha)$$

$$2\ M^{I}_{2}\ Cr^{VI}\ O_4 + 2\ A^{II}\ Cr^{VI}_{2}\ O_7 + 2\ H_2O \rightarrow$$
$$\left[M^{I}_{2}\ A^{II}_{2}\ (Cr^{VI}\ O_4)_2\ OH,\ H_2O\right] + 3/2\ M^{I}_{2}\ Cr^{VI}_{2}\ O_7 + 1/2\ H_2\ Cr^{VI}_{2}\ O_7 \qquad (\beta)$$

- pour les composés de structure L :

$$3\ M^{I}_{2}\ Cr^{VI}\ O_4 + 2\ A^{II}\ (NO_3)_2 \rightarrow$$
$$M^{I}_{2}\ A^{II}_{2}\ (Cr^{VI}\ O_4)_3 + 4\ M^{I}\ NO_3. \qquad (\gamma)$$

Les conditions de préparation sont présentées dans le tableau III.

Lorsque les solutions de départ sont diluées (concentration inférieure à M/2), elles sont mélangées instantanément, la précipitation a lieu quelques minutes après le mélange ; lorsqu'elles sont concentrées (concentration supérieure à M/2), la solution de chromate alcalin

.../...

est ajoutée lentement à la solution du sel du cation divalent portée à une température de 60°C à 80°C. Dans le cas de sels de Ni, Co et Cu, la cristallisation est très lente et peut nécessiter plusieurs jours.

Tableau III

Préparation des métallochromates *.

Sels	Réaction	Concentration des solutions de départ	Température	pH
(M, Cd, Cr)	α ou β	M/2 à 2 M	20°C à 80°C	6,5 à 3
(M, Zn, Cr)	α ou β	2 M	80°C	6,5 à 3
(M, Cu, Cr)	α ou β	3 M	80°C	3
(M, Co, Cr)	α ou β	2 à 4 M	80°C	5,5
(M, Mn, Cr)	α ou β	M/40 à M/4	20°C	6,5 à 7,5
	γ	M/40 à M/4	20°C	6 à 6,5

* *les sels de départ sont des produits Prolabo "pur pour analyse".*

Remarque : les méthodes générales de synthèse permettent, en outre, d'obtenir des solutions solides de métallochromates qui seront utilisées en spectrographie U.V.-visible. D'autre part, l'étude des vibrations OH dans ces phases a nécessité la synthèse de métallochromates deutérés, ils ont donc été préparés dans l'eau lourde.

.../...

2.2) - Dosages des phases étudiées.

Les sels ont été mis en solution dans HCl (4M) ou $H_2 SO_4$ (M). Seuls, les trois éléments métalliques ont été dosés, le tableau IV précise les méthodes utilisées. D'autre part, les métallochromates peuvent s'écrire sous la forme dualiste : $(1/2\ M_2^I\ O,\ 2\ A^{II}\ O,\ 2\ Cr\ O_3,\ 3/2\ H_2O)$. Les différents états d'oxydation de chacun des éléments métalliques sont définis ; ainsi, la connaissance du pourcentage en poids des trois premiers oxydes permet, par différence, de connaître la composition en H_2O. La précision sur cette dernière est de 2 % dans le cas des sels de Mn et de 6 % dans le cas des sels de Zn et Cd. Dans ce dernier cas, cependant, elle peut être contrôlée par thermogravimétrie.

Le tableau V présente les résultats obtenus. Seul (NH_4, Zn, Cr) de structure M présente un écart important à la stoechiométrie. Les phases qui ne présentent pas un bon état de cristallisation n'ont pas été dosées.

Remarque : action de l'eau sur les composés : la solubilité de ces composés n'est pas congruente, la phase aqueuse s'enrichit en chromate alcalin et la phase solide en chromate basique.

3) - Conclusion.

En conclusion, nous avons identifié et précisé les conditions de formation de 17 phases cristallisées qui se forment, en milieu neutre ou acide, par double décomposition à partir d'un chromate alcalin et d'un sel soluble d'un élément de transition. Nous allons à présent analyser leurs propriétés structurales.

.../...

Tableau IV

Méthodes utilisées dans les dosages des métallochromates.

Elément dosé	Méthode	Réactif	Milieu, pH	Indicateur	Remarques (précision)
Cr^{+6}	volumétrie	sel de Mohr	acide sulfophosphorique	diphénylamine sulfonate de Ba	(0,5 %)
Na^+, K^+ (sels Zn, Cd)	spectrophotométrie de flamme		H Cl M		(3 à 5 %)
K^+ (K, Mn, Cr)	gravimétrie	tétraphényl borate	pH = 3		Elimination préalable du Mn^{+2} à pH 10 (2 %)
NH_4^+	entraînement à la vapeur	dosage en retour			(1 %)
Zn, Cd, Mn	volumétrie	EDTA *	pH = 10 tampon NH_4Cl/NH_4OH	noir ériochrome T	le Mn^{+2} est dosé en retour (0,5 à 1 %)
Cu	volumétrie	EDTA *	pH = 10 tampon NH_4Cl/NH_4OH	P.A.N.**	(0,5 %)

* *sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique.*

** *(pyridyl - 2' - Azo) - 1 - naphtol - 2.*

Tableau V

Résultats des dosages des métallochromates.

(K, Cd, Cr)			(NH_4, Cd, Cr)			(Na, Zn, Cr)		
	th	exp		th	exp		th	exp
K	1	1,03	NH_4	1	1,05	Na	1	0,99
Cd	2	2,02	Cd	2	2	Zn	2	1,99
Cr	2	2	Cr	2	2	Cr	2	2
H_2O	1,50	1,50	H_2O	1,50	1,45	H_2O	1,50	1,52
(K, Zn, Cr)			(NH_4, Zn, Cr) (a)			(Na, Cr, Cr)		
	th	exp		th*	exp	th**		th	exp
K	1	1,10	NH_4	1	1,52	1	Na	1	
Zn	2	2,03	Zn	2	1,96	2	Cu	2	2,04
Cr	2	2	Cr	2	2	2	Cr	2	2,03
H_2O	1,50	1,48	H_2O	1,50	1,15	1,50	H_2O	1,50	
(K, Mn, Cr)			(NH_4, Mn, Cr)			(NH_4)$_2$ Mn_2 ($Cr O_4$)$_3$		
	th	exp		th	exp		th	exp
K	1	1,20	NH_4	1	1,10	NH_4	2	2,02
Mn	2	2,03	Mn	2	1,98	Mn	2	2,02
Cr	2	2	Cr	2	2	Cr	3	2,96
H_2O	1,50	1,79	H_2O	1,50	1,70			

(a) *stoechiométrie théorique pour la formule* * $[NH_4\ Zn_2\ (Cr\ O_4)_2\ OH, H_2O]$ *et* ** $[NH_4\ Zn_2\ (Cr\ O_4)_2\ OH\ (0,5\ H_2O, 0,5\ NH_3)]$ *résultats que l'on peut comparer à ceux de* (NH_4, Zn, Mo) NH_4 = 1,52; Zn = 1,89; Mo = 2; H_2O = 1,15 (41).

.../...

CHAPITRE III B

Caractérisation structurale des métallochromates et des chromates doubles.

1) - Généralités.

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que trois types de phases N, M, L, identifiées par leurs formules chimiques et leurs figures de diffraction X, sont susceptibles de se former par double décomposition à partir d'un chromate alcalin et d'un sel soluble d'un métal de transition en milieu neutre ou acide. Nous avons cherché à les placer dans un contexte plus large en substituant à l'ion chromate les ions sulfate, séléniate et molybdate*, et nous sommes arrivés aux résultats suivants :

1.1) - les phases de type L appartiennent à la famille cristallochimique de la Langbéinite, étudiée par A. ZEEMAN (42, 43), de formule générale $M_2^I A_2^{II} (B^{VI} O)_4$ avec B^{VI} = S, Se, que nous avons étendue pour la première fois aux chromates ;

1.2) - les métallomolybdates, étudiés par H. PEZERAT (41), présentent deux structures appelées par lui ϕx et ϕy (respectivement monoclinique, C2/m, C_{2h}^3, et rhomboèdrique R $\bar{3}$ m) correspondant, tant par leurs diagrammes de diffraction X que par leurs compositions chimiques, aux phases de type N et M ;

.../...

* Dans ce but, les méthodes de synthèse des métallochromates et des chromates doubles ont été transposées aux sulfates, séléniates et molybdates. Ces différentes phases sont identifiées par leur diagramme de diffraction X.

1.3) - la structure N est celle d'un minéral, la Natrochalcite de formule $\left[Na\ Cu_2\ (SO_4)_2\ OH,\ H_2O \right]$ (46, 47).

L'ion $Cr\ O_4^{2-}$, dans les sels de type N, peut donc être substitué par l'ion SO_4^{2-} et $Mo\ O_4^{2-}$; ce fait laisse supposer qu'il puisse l'être aussi par l'ion $Se\ O_4^{2-}$. A titre d'exemple, nous avons préparé un métalloséléniate (Na, Cu, Se).

Dès lors, les métallochromates de structure N s'inscrivent sur la grille tridimensionnelle de substitution des trois sortes de cations M^I (Na, K, Rb, Cs, NH_4), A^{II} (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) et B^{VI} (S, Se, Cr, Mo). Cette famille cristallochimique admet comme chef de file le minéral, la Natrochalcite.

2) - Détermination des paramètres de maille des phases étudiées.

2.1) - Phases de structure L.

Par analogie avec celui du composé $(NH_4)_2\ Mn_2\ (SO_4)_3$ (44), les diagrammes de diffraction X des phases $M^I_2\ Mn_2\ (Cr\ O_4)_3$ ($M^I = NH_4$, Cs) sont indexés (tableau II) dans le système cubique de groupe d'espace $P2_13$ ou T^5 avec Z = 4 édifices moléculaires par maille. Les paramètres sont présentés dans le tableau I.

Tableau I

Paramètres de maille de $M^I_2\ Mn_2\ (Cr\ O_4)_3$ ($M^I = NH_4$, Cs).

	a Å	d_{exp}	d_{th}
$(NH_4)_2\ Mn_2\ (Cr\ O_4)_3$	$10,54_7$	2,81	2,80
$Cs_2\ Mn_2\ (Cr\ O_4)_3$	$10,66_9$		

.../...

Tableau II

Diagrammes de diffraction X de $M^{I}_{2}\ Mn_2\ (Cr\ O_4)_3$ avec $M^{I} = NH_4\ Cs$, (λ_{Fe} = 1,935977 Å).

$(NH_4)_2\ Mn_2\ (Cr\ O_4)_3$				$Cs_2\ Mn_2\ (Cr\ O_4)_3$			
hkl	d_{exp} Å	d_{th} Å	$\frac{I}{I_o}$	hkl	d_{exp} Å	d_{th} Å	$\frac{I}{I_o}$
111	6,087	6,089	34	111	6,17	6,16	7,7
021	4,714	4,716	12,5	012	4,78	4,77	7,3
112	4,306	4,306	35	112	4,362	4,356	8,5
022	3,730	3,729	8	022	3,774	3,772	7,6
003 122	3,518	3,516	23	003 122	3,562	3,556	6,9
013	3,337	3,335	100	013	3,376	3,374	100
113	3,181	3,180	17	113	3,219	3,217	25
023	2,926	2,925	12,5	222	3,084	3,080	2
123	2,819	2,819	56	023	2,961	2,959	32
014 223	2,558	2,558	5	223 014	2,588	2,588	23
133	2,420	2,420	2	133	2,448	2,448	11
024	2,358	2,358	4	024	2,389	2,386	4
124	2,301	2,302	4	124	2,329	2,328	8
224	2,152	2,153	4	233	2,275	2,275	8
034 500	2,106	2,109	2	224	2,179	2,178	15
015 134	2,069	2,068	6	015 134	2,092	2,092	27
115 333	2,028	2,030	2	025 234	1,980	1,981	9,5
234 025	1,959	1,959	9	125	1,948	1,948	2
125	1,927	1,926	4	144 225	1,857	1,857	6
225 144	1,837	1,836	12	035 334	1,832	1,830	2
334	1,810	1,809	4	006 442	1,777	1,778	2
016	1,734	1,734	2	061	1,754	1,754	8,5
253 116	1,712	1,711	2	116 235	1,731	1,731	21
062	1,669	1,668	10	026	1,688	1,687	2
126 344 045	1,648	1,647	7	045 344	1,666	1,666	13
145	1,628	1,627	2	126			
036 245	1,572	1,572	4	145	1,646	1,646	7
136	1,555	1,555	3	355	1,627	1,627	2
236 007	1,506	1,507	5	245 036	1,590	1,590	9,5
017				136	1,573	1,573	5,8
055 345	1,491	1,492	2	444	1,539	1,540	4
027 146	1,448	1,449	1	236 007	1,523	1,524	4
255 336 127	1,434	1,435	1	017 055 345	1,508	1,509	4
246	1,409	1,409	1	027 146	1,465	1,465	15

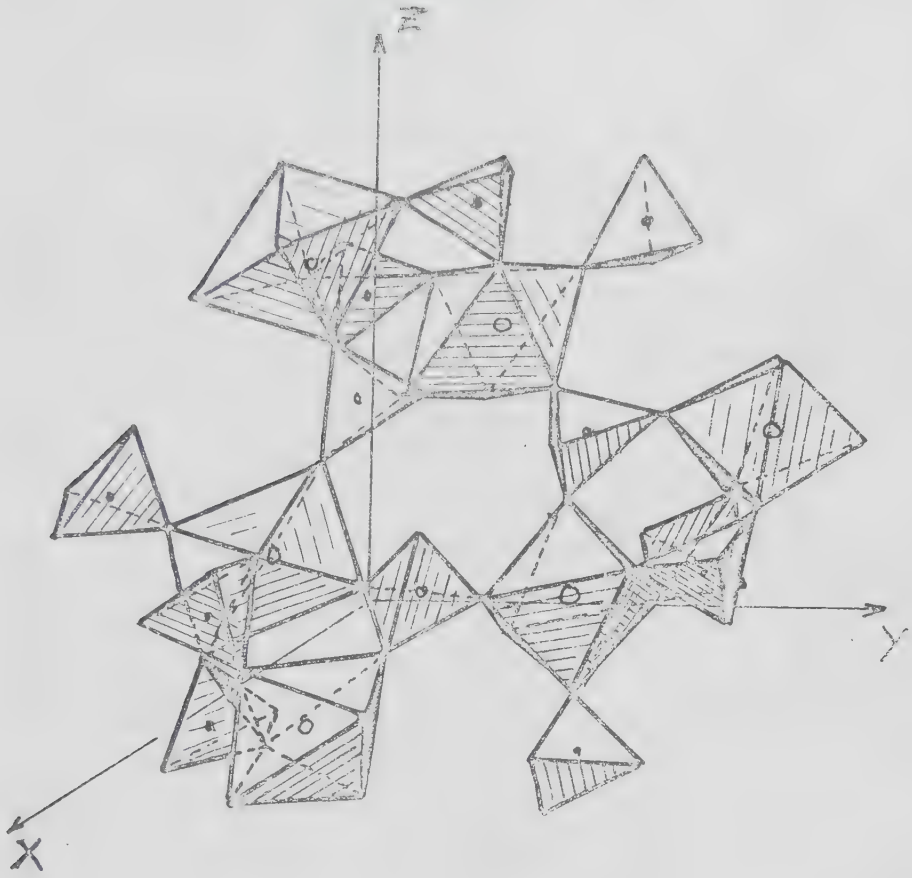


Fig. II

Structure1selon A. ZEEMAN (42 - 43).

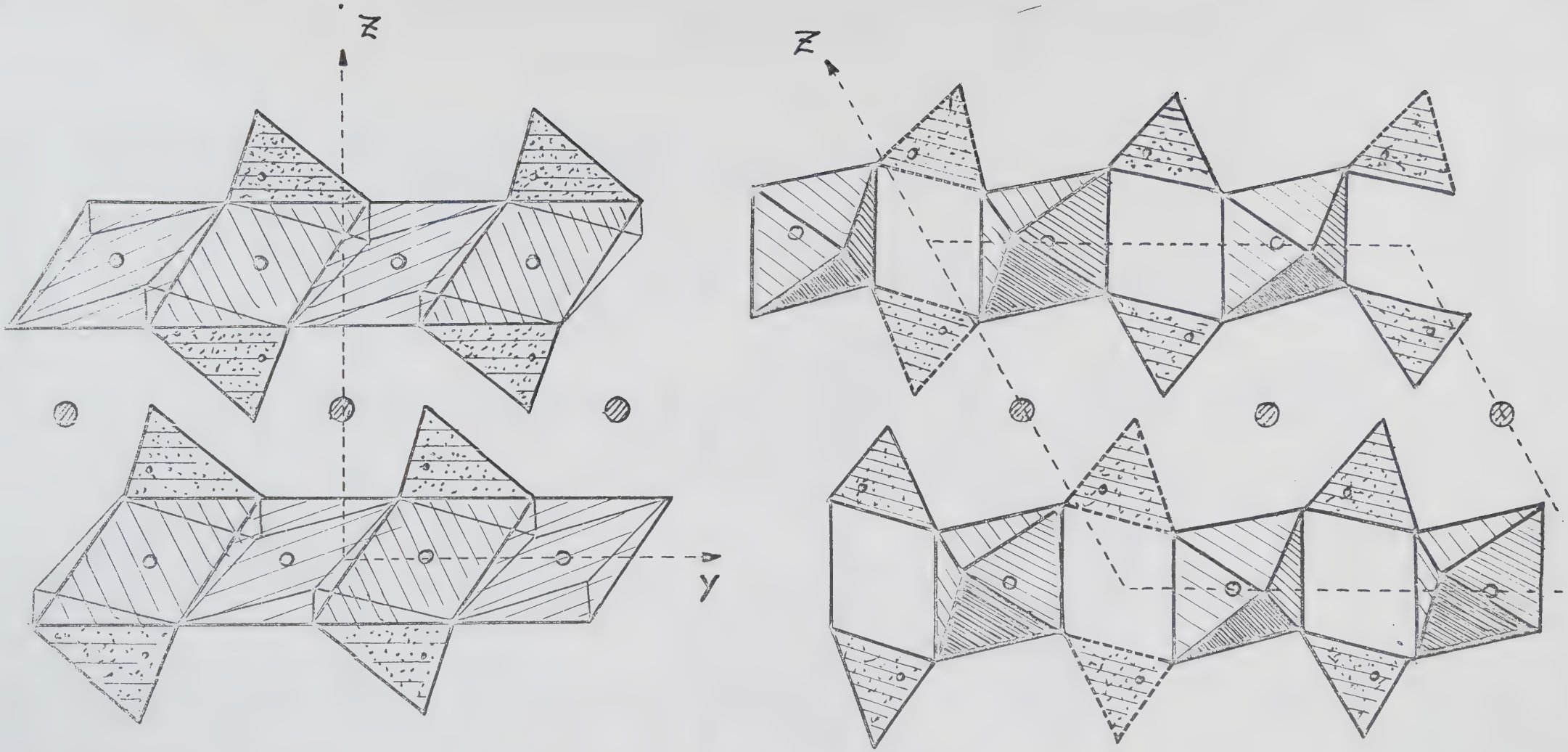


Fig. II

(a) Structure M selon H. PEZERAT, (b) Structure N selon I.M. RUMANOVA et all (47).

La structure cristalline a été déterminée par A. ZEEMAN (42,43) (fig. I). Les ions M^{I} et A^{II} sont en site de symétrie C_3, les ions B^{VI} en site de symétrie C_1. La maille est non centrosymétrique, probablement électrooptiquement active (45).

2.2) - Phases de structure M.

La maille est rhomboédrique, de groupe d'espace R $\bar{3}$ m (41). Par analogie avec celui de (NH_4, Zn, Mo), le diagramme de diffraction X de (NH_4, Zn, Cr) est indexé dans une maille triple hexagonale (tableau IV) dont les paramètres sont donnés au tableau III.

Tableau III

Paramètres de maille de (NH_4, Zn, Cr).

	a Å	c Å	Z*	d_{th}	d_{exp}
(NH_4, Zn, Cr)	5,98	21,55	3	3,10	3,03

* Z = *nombre d'édifices moléculaires par maille.*

Description de la structure (fig. II).

La structure a été déterminée par H. PEZERAT (41). Elle est lamellaire ; selon l'axe z, on observe une succession de feuillets composés d'octaèdres $(AO)_6$ sur lesquels se greffent les tétraèdres BO_4 ; entre deux feuillets, l'ion alcalin assure la cohésion de l'édifice. Les ions B^{VI} sont en site de symétrie C_{3v}, les ions A^{II} en site de symétrie C_{2h} et les ions M^{I} en site de symétrie D_{3d}.

.../...

Tableau IV

Diagrammes de diffraction X de (NH_4, Zn, B) avec B = Cr, Mo.

(NH_4, Zn, Cr)				(NH_4, Zn, Mo)*		
h k l	d_{hkl} exp	d_{hkl} calc	$\frac{I}{I_o}$	h k l	d_{hkl} exp	$\frac{I}{I_o}$
0 0 3	7,186	7,184	10	0 0 3	7,230	F
0 1 1	5,041	5,032	36	0 1 1	5,130	F
0 1 4	3,733	3,732	10	0 1 4	3,798	F
0 1 5	3,311	3,312	100	0 1 5	3,363	TF
1 1 0	2,989	2,982	30	1 1 0	3,068	m
1 1 3	2,761	2,759	27	1 1 3	2,825	m
0 1 7	2,644	2,646	21	0 1 7	2,678	m
0 2 1	2,569	2,569	48	0 2 1	2,638	F
0 1 8 / 0 0 9	2,384	2,389 / 2,394	11	0 2 2	2,579	f
0 2 4	2,332	2,333	27	0 1 8 / 0 0 9	2,429	f
1 1 6	2,298	2,297	12	0 2 4	2,388	m
0 2 7 / 0 1 10	1,989	1,981 / 1,989	15	1 1 6	2,343	m
1 1 9 / 0 2 8	1,865	1,868 / 1,866	12	0 2 7 / 0 1 10	2,015	m
1 2 5	1,783	1,781	18	1 1 9 / 0 2 8	1,901	m
0 2 10 / 1 2 7	1,653	1,656 / 1,651	12	0 2 10 / 1 2 7	1,684	m
0 2 11 / 0 3 6	1,560	1,562 / 1,555	17	0 2 11 / 0 3 6	1,588	m

* *l'indexation du diagramme de poudre de cette phase a été réalisée à partir des paramètres de maille calculés par H. PEZERAT* (41). *Nous ne présentons ici que le diagramme expérimental.*

.../...

Paramètres de maille des sels de la famille cristallochimique de la Natrochalcite (structure N).

	a Å	b Å	c Å	β	d_{th}	d_{exp}
(K, Mn, Cr)	$9,34_7$	$6,55_9$	$7,77_3$	114° 59'	3,20	3,09
(NH_4, Mn, Cr)	$9,39_6$	$6,22_2$	$7,79_2$	114° 22'	2,97	2,90
(NH_4, Co, Cr)	$9,2_7$	$6,4_0$	$7,7_9$	114° 18'		**
(K, Co, Cr)	$9,2_3$	$6,3_6$	$7,7_0$	114° 21'		**
(Na, Co, Cr)	$9,07_1$	$6,22_3$	$7,57_3$	115° 14'		**
(Na, Cu, S)*	$8,82_5$	$6,18_3$	$7,50_0$	118° 45'		*
(Na, Cu, Se)	$9,06_1$	$6,28_9$	$7,67_2$	118° 26'		
(Na, Cu, Cr)	$9,11_9$	$6,26_0$	$7,69_8$	118° 31'	3,58	3,44
(K, Cu, Cr)	$9,2_5$	$6,4_0$	$7,8_5$	117° 39'		**
(Na, Zn, Cr)	$9,09_7$	$6,23_9$	$7,57_9$	115° 06'	3,58	3,44
(K, Zn, Cr)	$9,28_4$	$6,35_4$	$7,75_6$	115° 02'	3,49	3,39
(K, Co, Mo)	$9,63_0$	$6,50_3$	$7,88_3$	116° 19'		*
(K, Cd, Cr)	$9,51_0$	$6,50_3$	$7,80_6$	114° 47'	3,83	3,82
(NH_4, Cd, Cr)	$9,58_9$	$6,90_2$	$7,82_2$	114° 18'	3,59	3,53

* *Les paramètres de maille de* (Na, Cu, S) *calculés par I.M. RUMANOVA* (47) *et de* (K, Co, Mo) *calculés par H. PEZERAT* (41) *ont dû être affinés pour permettre l'indexation de leurs diagrammes de diffraction X. Nous n'avons pas mesuré leur densité.*

** *L'état de cristallisation de ces phases n'a pas permis d'en mesurer la densité de façon précise.*

.../...

Tableau VI

Diagrammes de diffraction X des sels (Na, Cu, B) avec B = S, Se, Cr.

(Na, Cu, S)			(Na, Cu, Se)			(Na, Cu, Cr)		
hkl	d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_o}$	hkl	d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_o}$	hkl	d_{obs} (Å)	$\frac{I}{I_o}$
001	6,59	75	001	6,76	15	001	6,78	50
110	4,84	12	110	4,94	52	110	4,94	45
$11\bar{1}$	4,62	2	$11\bar{1}$	4,71	6	$11\bar{1}$	4,72	7
$20\bar{1}$	4,38	10	111 / $20\bar{2}$	3,534	98	$20\bar{1}$	4,53	10
200	3,867	12				200	4,00	7
111 / $20\bar{2}$	3,456	57	$11\bar{2}$	3,274	100	$20\bar{2}$ / 111	3,562	100
002 / $11\bar{2}$	3,293 / 3,207	16 / 45	020	3,145	7			
			201	2,883	74	$11\bar{2}$	3,278	60
201 / 021	2,797	100	021	2,849	45	020	3,134	5
			$31\bar{1}$	2,713	46	201	2,896	70
$31\bar{1}$	2,641	18	$31\bar{2}$ / $22\bar{1}$	2,576	82	021	2,840	60
$31\bar{2}$ / $22\bar{1}$	2,523	54				$31\bar{1}$	2,727	30
$20\bar{3}$	2,489	5	220 / 112	2,468	28	$31\bar{2}$	2,606	20
220 / 112	2,404	17	$22\bar{2}$	2,350	9	$22\bar{1}$	2,574	95
			022	2,298	16	112 / 220	2,470	25
$22\bar{2}$	2,305	31	003 / $40\bar{2}$	2,248	17	$22\bar{2}$	2,350	21
022	2,253	6				022	2,297	10
			$40\bar{1}$	2,220	6	003	2,256	15
003 / $40\bar{2}$	2,194	17	221 / 202	2,124	24	$40\bar{2}$		
$31\bar{3}$ / $40\bar{1}$	1,157	3				$20\bar{2}$ / 221	2,130	25
			130 / 311	2,031	5			
202	2,063	24				131 / 400	2,002	10
$22\bar{3}$	1,939	15	400	1,993	3			
			$22\bar{3}$	1,978	10	$22\bar{3}$	1,980	12
400	1,931	12	131	1,879	8	131	1,873	4
131	1,843	2	113	1,850	25			
113 / $13\bar{2}$	1,805	12	$13\bar{2}$	1,838	8	113	1,853	12
						023		
023 / $42\bar{2}$	1,789	11	023 / $42\bar{2}$	1,828	9	$13\bar{2}$ / $42\bar{2}$	1,831	17
$31\bar{4}$ / $42\bar{1}$	1,768	7	$31\bar{4}$ / $42\bar{1}$	1,808	5			
			$40\bar{4}$	1,767	19	$42\bar{1}$ / $31\bar{4}$	1,817	10
$40\bar{4}$	1,728	12	$11\bar{4}$	1,762	15	$40\bar{4}$	1,777	20
222	1,716	12	222					
$42\bar{3}$ / $33\bar{1}$	1,682	23	$42\bar{3}$ / $33\bar{1}$	1,719	60	222	1,760	10
004 / $51\bar{3}$	1,646	37	004			$42\bar{3}$ / $33\bar{1}$	1,723	40
			$33\bar{2}$ / 420	1,686	57	$33\bar{2}$		
$42\bar{0}$ / 511	1,638	14	$51\bar{1}$			420 / 004	1,689	50
						$22\bar{4}$	1,637	20

.../...

Tableau VII

Diagramme de diffraction X de (K, Co, Mo).

hkl	d_{exp}	d_{th}	$\frac{I}{I_o}$	hkl	d_{exp}	d_{th}	$\frac{I}{I_o}$
001	7,070	7,066	7	113	1,958	1,958	19
110	5,215	5,194	65	131		1,958	
$11\bar{1}$	4,358	4,847	22	$13\bar{2}$	1,898	1,899	24
111	3,742	3,736	22	$40\bar{4}$	1,817	1,818	15
$20\bar{2}$	3,639	3,636	55	$33\bar{1}$	1,797	1,796	30
$11\bar{2}$	3,373	3,369	100	420		1,798	
020	3,257	3,251	20	$42\bar{3}$	1,779	1,781	40
201	3,121	3,119	68	004	1,764	1,766	20
021	2,959	2,954	35	203		1,765	
$31\bar{1}$	2,877	2,877	42	$51\bar{3}$		1,764	
$22\bar{1}$	2,684	2,680	58	132	1,727	1,727	5
203	2,613	2,611	23	$22\bar{4}$	1,683	1,684	20
112		2,615		$13\bar{3}$	1,665	1,660	8
$22\bar{2}$	2,423	2,423	7	510		1,668	
022	2,391	2,392	16	040	1,627	1,626	18
003	2,356	2,355	25	$42\bar{1}$	1,606	1,606	20
202	2,280	2,282	10	$51\bar{4}$		1,604	
311	2,192	2,192	7	$60\bar{2}$		1,604	
400	2,165	2,158	6	$40\bar{2}$	1,560	1,560	15
$40\bar{3}$	2,127	2,129	> 5	205		1,563	
130	2,105	2,103	> 5	223	1,550	1,551	18
$13\bar{1}$	2,077	2,077	> 5	114		1,551	
$22\bar{3}$	2,035	2,036	> 5	$02\bar{4}$		1,552	
				401		1,551	

.../...

Tableau VIII

Diagramme de diffraction X de (K, Zn, Cr).

hkl	d_{exp}	d_{th}	$\frac{I}{I_o}$	hkl	d_{exp}	d_{th}	$\frac{I}{I_o}$
001	7,08	7,03	20	131	1,919	1,919	4
110	5,09	5,07	22	023	1,887	1,886	9
$11\bar{1}$	4,730	4,723	16	$13\bar{2}$	1,869	1,859	9
$20\bar{1}$	4,561	4,558	7	222	1,846	1,845	11
200	4,214	4,206	2	$42\bar{3}$	1,724	1,726	24
111	3,695	3,690	9	330	1,692	1,686	5
$20\bar{2}$	3,531	3,531	42	$22\bar{4}$	1,652	1,655	11
002		3,514		040	1,589	1,589	16
$11\bar{2}$	3,309	3,311	50	$33\bar{3}$	1,575	1,575	14
201	3,083	3,080	45	421		1,575	
021	2,896	2,895	51	024	1,536	1,538	14
$31\bar{1}$	2,782	2,782	31	223		1,536	
$22\bar{1}$	2,604	2,606	100	$42\bar{1}$	1,499	1,500	5
$31\bar{2}$		2,608		405		1,498	
220	2,536	2,535	15	313	1,469	1,470	5
$02\underline{2}$	2,361	2,357	38	$04\underline{2}$	1,448	1,448	5
$22\bar{2}$		2,362		$24\bar{2}$		1,449	
202	2,266	2,266	13	$33\bar{4}$	1,412	1,411	10
				241		1,412	
$22\underline{1}$	2,211	2,212	4	$22\underline{5}$	1,388	1,389	11
$31\bar{3}$		2,207					
400	2,099	2,103	7	242	1,302	1,301	4
$22\bar{3}$	1,989	1,993	7	620	1,284	1,283	6
113	1,944	1,946	9	044	1,179	1,178	6

.../...

Selon certains auteurs (31, 41), ces composés présentent une forte évolution de la composition avec le pH de précipitation, ce qui peut être interprété par la possibilité pour l'ion NH_4^+ de se substituer à l'ion H_3O^+ (41). Cette structure est très proche de la structure N que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

2.3) - Etude des phases de structure N.

3.1) - Calcul des paramètres de maille.

Les phases de structure N cristallisent dans le système monoclinique, de groupe d'espace, 2/m ou C_{2h}^3 avec deux édifices moléculaires par maille (41, 47). Par analogie avec ceux de (Na, Cu, S) et de (K, Zn, Mo), les diagrammes de diffraction X de 14 phases ont été indexés. Le tableau V en présente les paramètres de maille. A titre d'exemple, les tableaux VI à VIII donnent les diagrammes de (Na, Cu, B) avec B = S, Se, Cr, (K, Zn, Mo) et (K, Co, Cr).

2.3.2) - Description de la structure N.

Le tableau IX compare les positions atomiques calculées par I.M. RUMANOVA (47) pour la Natrochalcite et par H. PEZERAT (41) pour (K, Co, Mo). On peut observer que, malgré la grande différence de taille des ions en présence, la concordance entre ces deux calculs est satisfaisante.

Comme la maille est centrée, la formule brute idéale est $(M^I\ A_2^{II}\ B_2^{VI}\ O_{10}\ H_3)$ avec Z = 2 édifices moléculaires par maille.

.../...

Tableau IX

Positions atomiques générales de la structure N.

		H. PEZERAT (41)			I.M. RUMANOVA et Al (47)		
	Symétrie site	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
4 A^{II}	Ci	1/4	1/4	0	1/4	1/4	0
2 M^{I}	C_{2h}	0	1/2	1/2	0	1/2	1/2
4 B^{VI}	Cs	0,080	0	0,279	0,090	0	0,300
4 O_1	Cs	0,182	0	0,132	0,192	0	0,191
4 O_2 ($OH-H_2O$)	Cs	0,152	1/2	0,088	0,157	1/2	0,074
8 O_3	C_1	0,964	0,213	0,229	0,983	0,200	0,250
4 O_4	Cs	0,217	0	0,520	0,207	0	0,518

Ainsi que la structure M, la structure N est lamellaire (fig. II) (41, 47) ; entre deux couches composées d'octaèdres ($A O_6$) et de tétraèdres ($B O_4$), l'ion alcalin assure la cohésion de l'édifice.

Cependant, les auteurs n'ont pas positionné les six atomes d'Hydrogène de la maille cristallographique avec certitude. Selon I.M. RUMANOVA (47), ils sont situés sur les quatre atomes d'Oxygène O_2 (tableau IX) propres aux groupements $(A^{II} O)_6$; dans ce cas, les composés ont un caractère d'hydrate.

.../...

H. PEZERAT (41) n'a pu écarter l'éventualité de leur positionnement sur les quatre atomes d'Oxygène O_4 (tableau IX) communs aux groupements (A O_6) et (B O_4). Dans ce cas, ces phases ont un caractère d'hydroxysel. Nous avons donc cherché à préciser l'hypothèse la plus probable par l'étude des vibrations $OH-H_2O$ en spectrographie I.R.

2.3.3) - Etude des vibrateurs $OH-H_2O$.

Le métallochromate (K, Mn, Cr) sera pris comme exemple. Les fréquences de vibration des liaisons O-H ont été identifiées par deutération (tableau X).

Tableau X

Fréquences des vibrations des groupements $OH-H_2O$ dans (K, Mn, Cr)
ν = vibration de valence, δ = vibration de déformation angulaire,
s = symétrique, as = asymétrique.

cm^{-1}	ν OH_2 as	ν OH_2 s	δ H-O-H	ν Mn-OH_2	ν Mn-OH_2
ν O-H	3 400 F	3 250 F	1 625 F	770 F	725 F
ν O-D	2 560 F	2 400 F	1 200 F	560 F	520 F
ν OH-OD	1,32	1,35	1,35	1,37	1,37

L'intensité et la position des bandes de vibrations des groupements $OH-H_2O$ sont analogues à celles des vibrations des molécules d'eau des sulfates et séléniates monohydratés des métaux de transitions (48-55). Dans ce dernier cas, les molécules d'eau sont coordinées sur le cation divalent (51-55). Les trois premières bandes d'absorption I.R. sont attribuées (tableau VI) aux deux vibrations de

.../...

valence et à la vibration de déformation angulaire de la molécule d'eau.

Les deux dernières absorptions correspondent aux "rotations gênées" de la molécule d'eau coordinée sur le cation divalent. Le spectre ne présente donc qu'un seul type de vibrateur O-H ; même à la température de l'azote liquide, on n'observe pas de bande "hydroxyle libre" entre 3 700 et 3 500 cm^{-1}. Les groupements O-H sont donc coordinés sur le cation divalent et, par liaison hydrogène, ils sont rendus équivalents. Ainsi, ces phases ont donc un caractère d'hydrate.

On peut en outre observer leur analogie structurale avec les sels du type $M^{I}\ C^{III}\ (B^{VI}\ O_4)$ tel $K\ Cr^{III}\ (Cr^{VI}\ O_4)_2$ (fig. III et IV) (56).

3) - Conclusion.

L'analyse radiocristallographique des 14 métallochromates et chromates doubles a permis de confirmer l'unicité et l'entité chimique des produits obtenus par double décomposition à partir d'un chromate alcalin et d'un sel soluble d'un élément de transition.

Cette étude montre également l'isotopie et les analogies structurales avec les métallomolybdates. D'autre part, la connaissance des structures cristallines de tous ces composés nous permet l'analyse vibra-

.../...

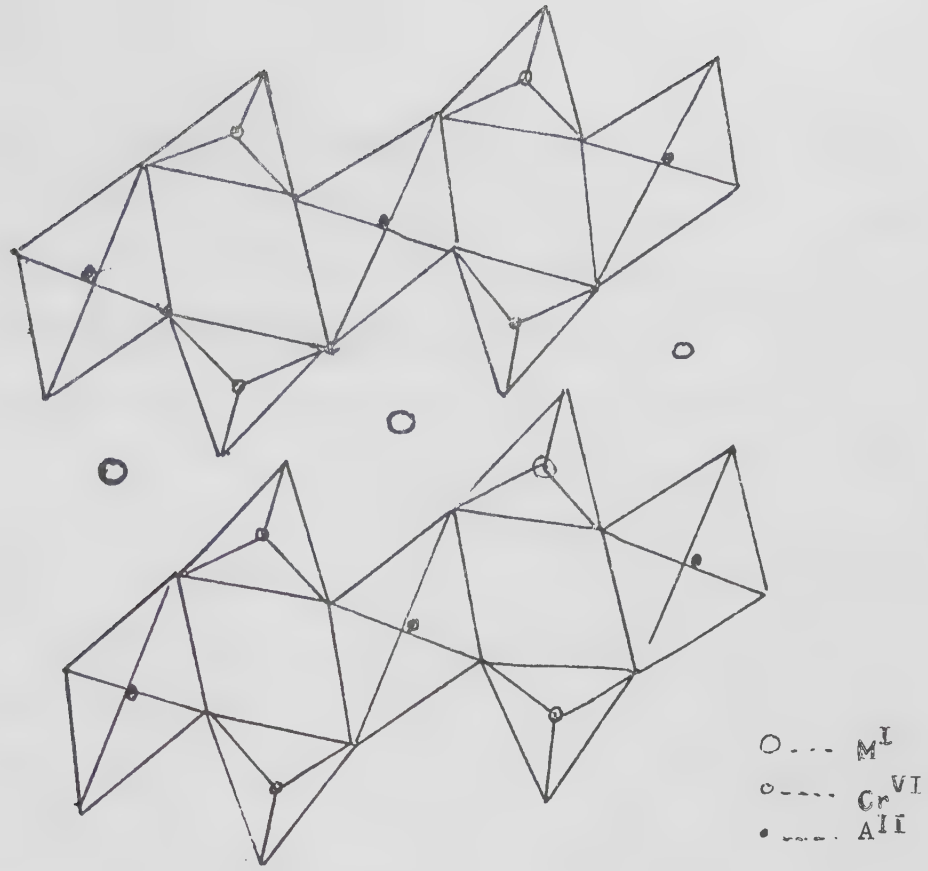


Fig. III

Maille élémentaire des métallochromates.

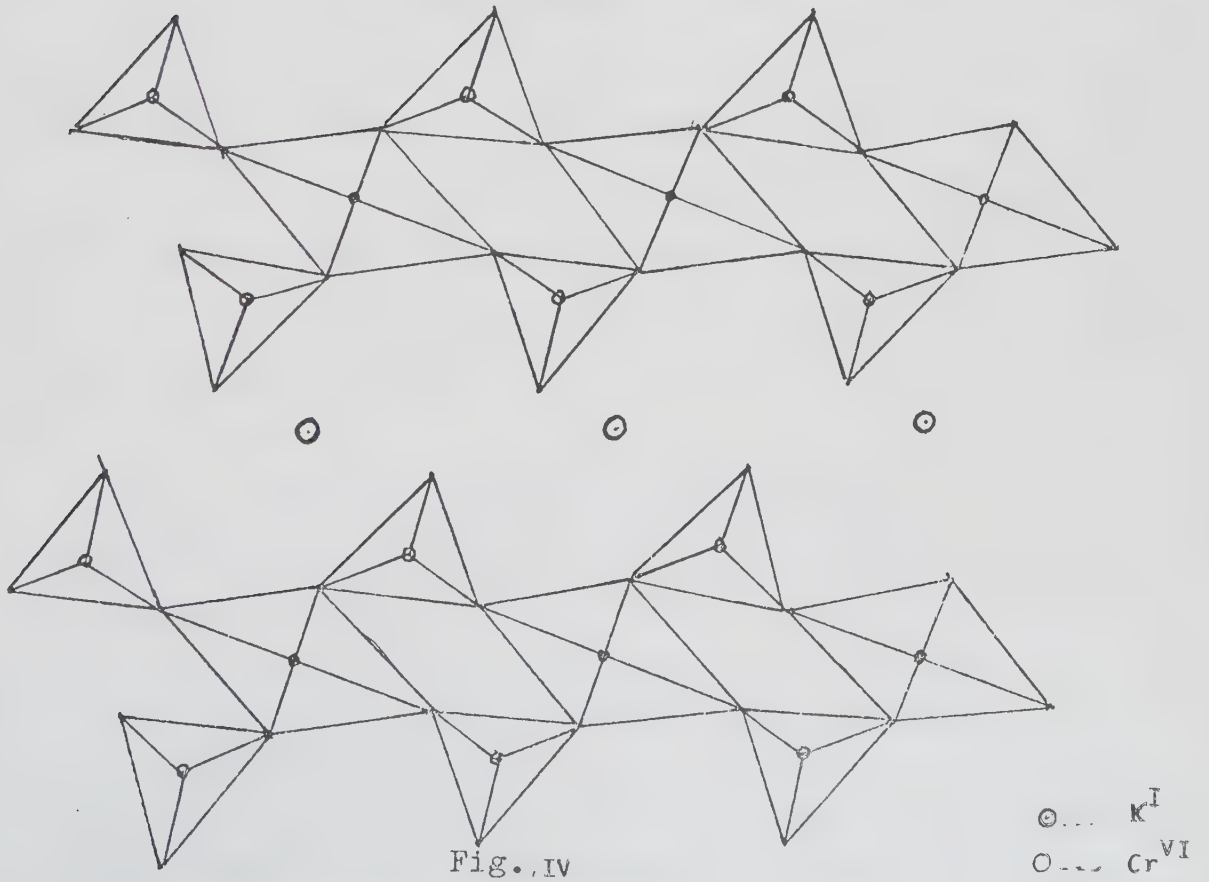


Fig. IV

Maille élémentaire de $K\ Cr_3O_8$

tionnelle et électronique des liaisons A^{II}- O et B^{VI} - O présentes dans ces phases comme dans celles du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$ (Ch. II C et III C).

Enfin, ces composés sont susceptibles de servir d'intermédiaires de synthèse des chromates anhydres. Aussi, nous en avons étudié la décomposition thermique.

CHAPITRE IV B

Décomposition thermique des métallochromates et méthodes générales de synthèse des composés du type $A^{II}B^{VI}O_4$.

L'étude précédente a montré que les métallochromates sont des phases et des entités chimiques ayant un caractère d'hydrate. Il est donc intéressant d'analyser leur comportement thermique pour préciser, d'une part, si ces composés existent à l'état anhydre comme c'est le cas pour certains sulfates doubles analogues et, d'autre part, si les sels d'ammonium permettent la synthèse des chromates anhydres. Nous présenterons ensuite les principales méthodes de synthèse des composés du type $A^{II}B^{VI}O_4$.

1) - Comportement thermique des métallochromates*.

Les décompositions thermiques des métallochromates peuvent être classées en deux groupes selon la nature du cation divalent :

- le cation A^{II} conserve le même degré d'oxydation au cours de la réaction ; c'est le cas des sels de Zn^{+2} et Cd^{+2} ;
- le cation A^{II} change de degré d'oxydation dans la réaction ; c'est le cas des sels de Mn^{+2}.

Chacun des groupes peut être divisé en deux sous groupes selon la nature du cation M^{I}, les sels d'alcalin vrais d'une part et les sels d'ammonium d'autre part.

.../...

* Les moyens expérimentaux sont présentés dans la partie E. Nous avons opéré sous une atmosphère d'Azote ou d'Oxygène à une vitesse de montée en température de 100°h.

1.1) - Etude des sels de Zinc et de Cadmium.

1.1.1) - Cas des sels de Sodium et de Potassium (Fig. I)

La déshydratation qui s'accompagne toujours d'une légère perte d'oxygène libère un mélange de phases dans lequel A^{II} Cr O_4 est identifié par son spectre de diffraction X. Les produits issus de la décomposition totale qui s'écrit :

$$2\ M A_2 (Cr O_4)_2 OH, H_2O \rightarrow 3/2\ A Cr_2 O_4 + M_2 Cr O_4 + 5/2\ A O + 3\ H_2O + 7/4\ O_2$$

(avec A = Zn, Cd) sont bien cristallisés.

Les températures des effets thermiques (transitions polymorphyques, fusions, solidifications) des chromates alcalins formés, sont en bon accord avec les données bibliographiques (57) (tableau I).

Dans le cas général, la perte de poids expérimentale est supérieure de 2 % à celle calculée.

Remarque : La décomposition thermique du chromate de Cd issu de (K, Cd, Cr) ne présente pas de palier dû à la formation intermédiaire de Cd_2 Cr O_5 (29).

Dans le cas du sel (Na, Zn, Cr) un signal endothermique à 420°C apparaît avant la décomposition du chromate de Zinc dont l'intensité est trop grande pour être due à la seule transition de Na_2 Cr O_4 ; un autre effet s'y superpose, probablement induit par cette transition (effet HEDWALL).

.../...

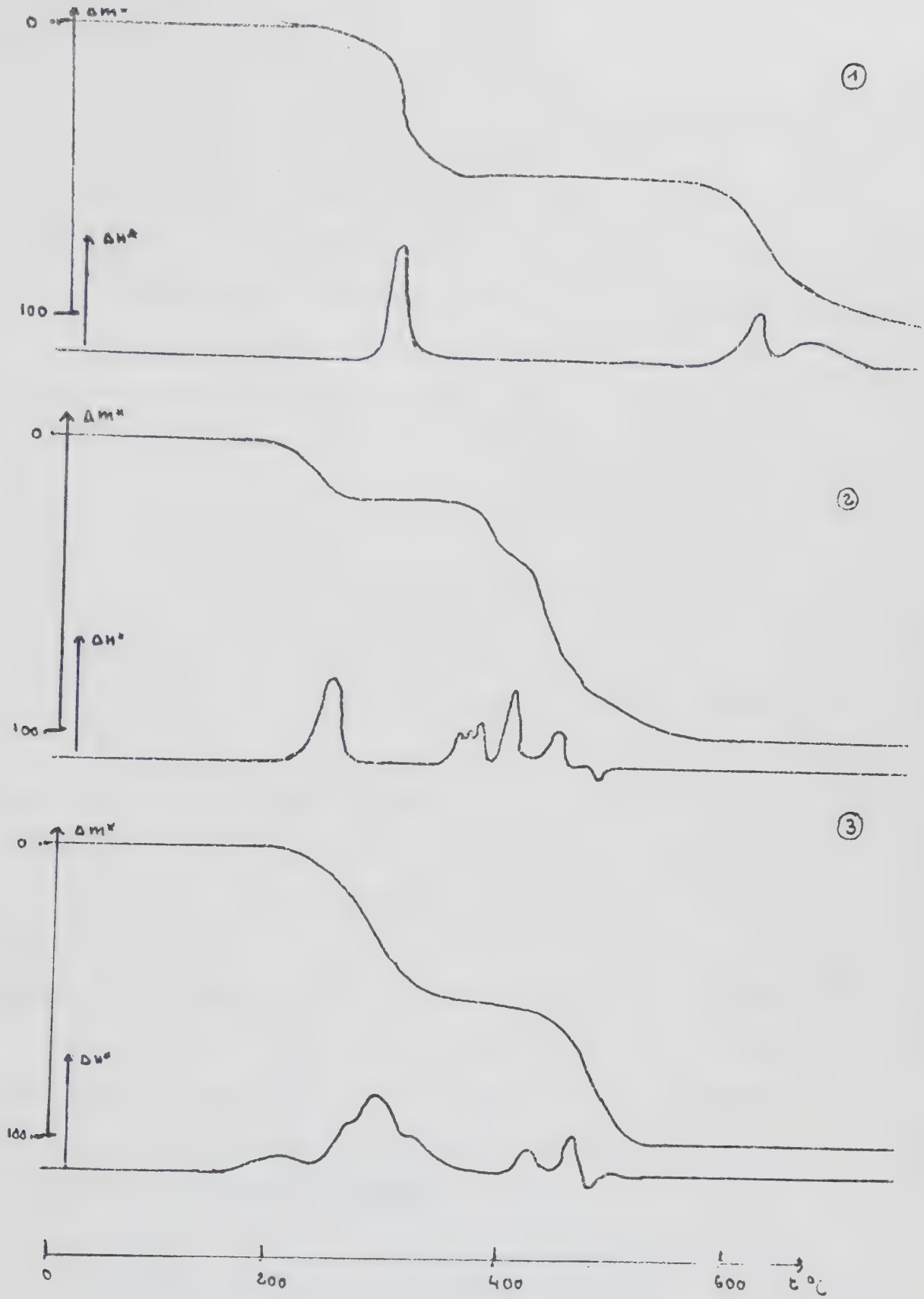


Fig. I

Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle de (1) (K, Cd, Cr), (2) (K, Zn, Cr) et (3) (Na, Zn, Cr).

* Δm en % de la perte de masse totale

ΔH unité arbitraire.

La décomposition de (K, Zn, Cr) est particulière : la déshydratation présente un palier intermédiaire dans lequel le métallochromate en structure M est identifié par son diagramme de diffraction X. Un phénomène analogue est observé avec le sel (K, Zn, Mo) (41). De plus, la déshydratation totale libère le bichromate de K, identifié par son diagramme de diffraction X et sa transition polymorphique à 398°C (57). Les produits finals correspondent au cas général.

1.1.2) - Cas des sels d'ammonium (fig. II).

Contrairement au cas précédent, l'ion M^I réagit avec le solide lors de sa dégradation thermique.

La déshydratation (fig. II) induit le départ de l'ammoniac qui réduit partiellement le produit de la réaction. Les produits finals solides issus de la décomposition totale qui s'écrit :

$$NH_4\ A_2\ (Cr\ O_4)_2\ OH,\ H_2O \rightarrow A_2\ Cr\ O_4 + A\ O + NH_3 + 2\ H_2O + 3/2\ O_2$$

(avec A = Zn, Cd) sont identifiés par leurs diagrammes de diffraction X.

Remarques : Entre la première et la seconde vague de décomposition, on observe un signal exothermique qui ne correspond, ni à une perte de poids, ni à une modification du diagramme de diffraction X (fig. II).

Contrairement au sel de Cd qui présente un palier à une stoéchiométrie proche de Cd Cr O_4, le sel de Zn se décompose de façon continue entre 134°C et 150°C.

.../...

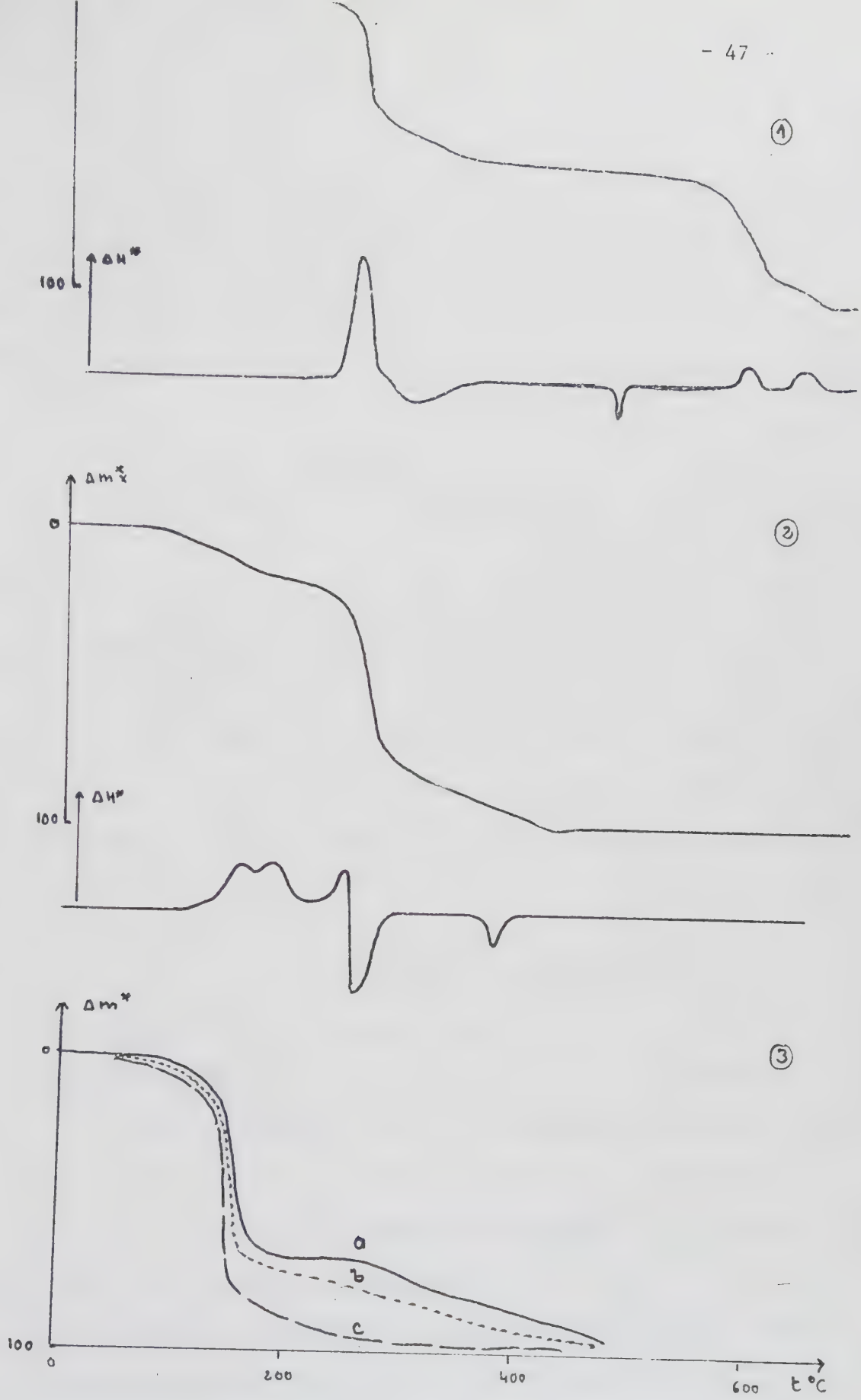


Fig. II

Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle sous pN_2 = 1 AT de ① (NH_4, Cd, Cr) et ② (NH_4, Zn, Cr) ; Thermogravimétrie de (NH_4, Mn, Cr), a) pO_2 = 1 AT, b) pN_2 = 1 AT, c) pH_2 = 1 At

Δm en % de la perte de masse totale ΔH en unité arbitraire.

Enfin, le traitement de (NH_4, Cd, Cr), préalablement décomposé à 300°C, en autoclave entre 400°C et 900°C sous 200 bars d'Oxygène permet la synthèse du chromate de Cd anhydre sous les variétés α et A. Cette pression est cependant insuffisante pour oxyder le chromite de Zinc.

Tableau I

Effets thermiques des chromates alcalins.

		Transition polymorphique en montée de température en °C	Transition polymorphique en descente de température en °C	fusion en °C	solidification en °C
$K_2 Cr O_4$	(K, Cd, Cr)	660	640		
$K_2 Cr O_4$ issus	(K, Zn, Cr)	663	638		
$Na_2 Cr O_4$	(Na, Zn, Cr)	415	385	777	770

1.2) - Etude des sels de Manganèse.

Le chromate de Manganèse neutre anhydre est encore inconnu à ce jour ; aussi, l'étude du comportement thermique des métallochromates de Mn présente un intérêt tout particulier.

1.2.1) - Cas du sel d'ammonium (fig. II).

La déshydratation, qui s'opère en une seule étape, débute dès 50°C. Elle entraîne le départ de l'ammoniac qui réduit partiellement le produit de la réaction. Au-delà de 250°C, alors que le produit a perdu 15 % du poids initial, les courbes de thermogravimétrie se distinguent selon la nature des phases gazeuses (fig. II) :

.../...

a/ - sous hydrogène * : la décomposition s'opère en une seule étape avec un maximum de vitesse à 250°C. Elle s'achève à 450°C avec la formation du chromite et de l'oxyde de manganèse selon la réaction :

$$\left[NH_4\ Mn_2\ (Cr\ O_4)_2\ OH,\ H_2O \right] + 3\ H_2 \rightarrow Mn_2\ Cr_2\ O_4 + Mn\ O + NH_3 + 5\ H_2O\ ;$$

b/ - sous oxygène * : on observe un palier entre 250°C et 330°C à une stoechiométrie proche de $Mn\ Cr\ O_4$ (15 % de perte de poids). Cependant, le produit obtenu est amorphe aux rayons X, l'analyse chimique, la microscopie électronique et l'absorption infrarouge ne permettent pas de conclure avec certitude à l'existence de $Mn\ Cr\ O_4$.

Après ce palier, la décomposition se poursuit jusqu'à 850°C. Le produit final ne présente qu'une seule phase aux rayons X ; ceci peut être attribué à l'existence d'une solution solide entre $Mn\ Cr_2\ O_4$ cubique [a = 8,436 Å (59)] et $Mn_3\ O_4$ cubique forme haute température [a = 8,42 Å (60)] comme le montre le ternaire $MnO-Cr_2O_3-O_2$ (61). En effet, dans l'hypothèse de l'existence de deux phases, $Mn_3\ O_4$ cubique se transformerait à basse température dans la forme hausmanite, quadratique (62).

Dans un précédent travail, P. COURTINE a montré (21) que la température de réduction d'une solution solide est intermédiaire entre les températures de réduction de chacun des composés entrant en solution. Afin d'apporter une preuve supplémentaire de l'existence de cette solution solide, nous l'avons réduite par l'hydrogène en montée linéaire de température. La réaction a débuté à 500°C et s'est poursuivie lentement (elle présente un caractère autoinhibé) pour s'achever à 800°C. $Mn_3\ O_4$, seul, est réduit en Mn O entre 300°C et 400°C. Ceci confirme donc l'existence de la solution solide.

* *P = 1 atmosphère.*

.../...

Dans ce cas, la réaction s'écrit :

$$NH_4\ Mn_2^{II}\ (Cr\ O_4)_2\ OH,\ H_2O \rightarrow (Mn^{II}\ Cr_2\ O_4 + 1/3\ Mn^{II}\ Mn_2^{III}\ O_4) + NH_3 + 2\ H_2O + 8/6\ O_2.$$

c/ - sous azote * : la décomposition est analogue à celle obtenue sous oxygène et avec les mêmes produits finals.

Les résultats de ces décompositions thermiques sont en bon accord avec les dosages (tableau II).

Tableau II

Perte de masse dans les décompositions thermiques de (NH_4, Mn, Cr).

Perte de masse en % de masse initiale	Sous H_2	Sous O_2, N_2
théorique	26,9	25,6
expérimentale	26,6	25,1

1.2.2) - Cas du sel de potassium (fig. I).

La décomposition de (K, Mn, Cr) est analogue à celle de (NH_4, Mn, Cr) bien que plus complexe. Elle débute dès 50°C et se poursuit en plusieurs étapes successives dans lesquelles se forment différents oxydes de Mn . A 550°C apparaissent sous oxygène les deux phases $Mn_2\ O_3$ et $Cr_2\ O_3$ qui se transforment entre 900°C et 1100°C en $Mn_3\ O_4$ + $Mn\ Cr_2\ O_4$ en solution solide. Le produit final est donc constitué de cette solution solide et de chromate de potassium.

.../...

* P = 1 atmosphère.

1.2.3) - Conclusion.

Le chromate de manganèse, neutre anhydre, qui ne peut être préparé par les méthodes classiques, ne semble pas pouvoir être formé par voie sèche à partir de ces différents métallochromates. Cependant, un produit commercial a été appelé chromate de manganèse. Certains auteurs (63-64) ont fait sur ce produit des études en spectrographie infrarouge et U.V.-visible. Nous pensons qu'il s'agit d'un chromate basique.

Enfin, remarquons que la décomposition thermique de (NH_4, Mn, Cr) sous hydrogène conduit à un chromite de manganèse dès 250°C.

1.3) - Etude des autres métallochromates et sels doubles.

Les décompositions des autres sels sont semblables à celles des métallochromates présentés dans les paragraphes précédents.

1.4) - Conclusion.

Cette étude a montré que les métallochromates n'existent pas à l'état anhydre. L'eau présente dans ces phases est donc une eau de constitution.

Elle confirme en outre la grande facilité du Cr^{+6} à passer à l'état Cr^{+3} en présence d'éléments de transition. En effet, si les sels d'ammonium permettent la synthèse, à température modérée, des chromites

.../...

correspondants, seul le sel de Cadmium permet la synthèse du chromate de Cd par traitement sous 200 bars d'Oxygène, à des températures comprises entre 400°C et 600°C.

2) - Synthèse des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$.

Les études physico-chimiques nécessitent des produits de très haute pureté. Celle-ci a été contrôlée par dosage chimique, spectrographie X et infrarouge.

2.1) - Synthèse des chromates anhydres de la série magnésienne.

Le tableau III résume les principales méthodes de synthèse des chromates anhydres.

Remarques : - La structure A des chromates de Co, Cu, Zn n'a pas encore été mise en évidence.

- $Zn\ Cr\ O_4\ H_2O$ et $Cd\ Cr\ O_4\ H_2O$ ont été préparés par évaporation à température ordinaire des solutions aqueuses issues de la préparation A.

Dans la suite de ce travail, les chromates de Co, Ni, Cu ont été préparés par la méthode A, ceux de Mg et Cd par la méthode C, celui de Zn par la méthode E.

2.2) - Synthèse des molybdates de la série magnésienne.

Ils ont été préparés :

.../...

Tableau III

Méthodes de synthèse des chromates anhydres.

	A	B	C	D	E
Auteurs	S.C.H. BRIGGS (65)	P.Ph. CORD G. AUMONT*	P.Ph. CORD P. COURTINE (66)	O. MULLER (29)	P.Ph. CORD
Produits de départ	A^{II} Cr_2 O_7 + A O	Cr O_3 + A O	Mg Cr O_4 7 H_2O (NH_4, Cd, Cr)**	Cr_2 O_3 + A O	A Cr O_4 H_2O (A = Zn, Cd)
Milieu réactionnel	aqueux (ampoule de pyrex)	aqueux (ampoule d'or)	anhydre	anhydre	anhydre
Température	150°C à 200°C	200°C à 400°C	400°C à 900°C	400°C à 900°C	150°C
Pression O_2 Bars	< 4	1 000	200	200 à 2 500	1
Produits préparés	A Cr O_4 α (A = Co, Ni, Cu, Zn, Cd)	Cr O_4 α	Cd Cr O_4 α et A (A = Mg, Cd)	A Cr O_4 α et A (A = Mg, Cd) Ni Cr O_4 α	A Cr O_4 α (A = Zn, Cd)

* *Institut des hautes pressions Bellevue.*

** *Les produits de départ sont préalablement décomposés à 300°C sous air.*

2.2.1) - A partir de précurseurs.

Les métallomolybdates d'ammonium ou les molybdates hydratés forment, par traitement sous oxygène à 600°C, les molybdates anhydres correspondants.

2.2.2) - Par synthèse directe.

Les mélanges d'oxydes suivants :
$A^{II}\ O + Mo\ O_3$ (A^{II} = Mg, Mn, Cu) ou $A_2^{III}\ O_3 + 2\ Mo\ O_3 + 1/3\ Mo$ (A^{III} = Fe, Co) ont été traités avec un excès de $Mo\ O_3$, 24 heures à 900°C en ampoule de Quartz scellée sous vide, puis une heure à 400°C sous air et 6 heures sous Azote ou Argon à 900°C pour éliminer l'oxyde de molybdène en excès.

2.2.3) - Dans certains cas, l'oxydation du molybdite a été utilisée dans la synthèse des molybdates anhydres (chapitre I B).

2.3) - Synthèse des sulfates anhydres de la série magnésienne.

Les sulfates anhydres ont été préparés par déshydratation des sels hydratés correspondants.

3) - Conclusion.

L'ensemble de ces différentes synthèses fournit les sulfates, chromates et molybdates anhydres sous leurs diverses variétés polymorphiques. Nous allons à présent aborder l'étude physico-chimique de ces composés.

.../...

C - CONTRIBUTION A L'INTERPRETATION DU POLYMORPHISME DES COMPOSES DU TYPE $A^{II} B^{VI} O_4$.

Rappel bibliographique.

Le tableau I rappelle les transitions polymorphiques présentées par les composés du type $A^{II} B^{VI} O_4$.

Tableau I

Transitions polymorphiques présentées par les composés du type A B O_4.

Phases	Transitions	Comparaisons des volumes de maille
$A^{II} SO_4$	$\alpha \rightarrow \beta$	$V^{*}_{\alpha} < V_{\beta}$ (10-19)
$A^{II} Se O_4$	$\alpha \rightarrow \beta$	$V_{\alpha} < V_{\beta}$ (20)
$A^{II} Cr O_4$	$\alpha \rightarrow A$	$V_{\alpha} < V_{A}$ (29-66)
$A^{II} Mo O_4$	$B \overleftarrow{\rightarrow} A$	$V_{B} < V_{A}$ (27-28-67)
	$W \rightarrow A$	$V_{W} < V_{A}$ (24)
$A^{II} W O_4$	W	(8)

* V_{α}, V_{β} = *volume d'un même sel en structure* α, β.

On observe que, parmi celles-ci, la transition $A \overleftarrow{\rightarrow} B$ des molybdates est particulière : elle est réversible, elle n'existe que pour la triade Fe, Co, Ni (27, 28, 67) ; les autres, irréversibles, nécessitent l'effet de la pression pour la transformation inverse (14, 20) ; elles sont rencontrées, dans le cas général, pour tous les cations de la série

.../...

magnésienne. On observe, d'autre part (le tableau II en est une illustration) que pour les sels en d^0, d^5 et d^{10} la variété de plus grand volume est obtenue à une température relativement basse et qu'avec les ions en d^6, d^7 et d^8 la température de transition est de plus en plus élevée. La transition n'est pas observée avec les sulfates, séléniates et chromates de Ni (13, 20, 29). Dans le cas des sels de cuivre, c'est la variété de plus grand volume, lorsqu'elle existe, qui est observée dans les conditions normales. L'ensemble de ces résultats montre qualitativement l'influence du cation divalent sur les transitions polymorphiques.

Tableau II

Température des transitions polymorphiques des molybdates*

$A Mo O_4$ W → $A Mo O_4$ A (28)		$A Mo O_4$ B ⇄ $A Mo O_4$ A **	
A^{II}	t°C	A^{II}	t°C
Mg	495		
Zn	580		
Mn	630		
Fe	620	Fe	340
Co	660	Co	430
Ni	750	Ni	645

* *Dans toutes ces transitions, l'enthalpie est positive.*

** *Nos mesures.*

D'autre part, la comparaison des volumes de maille (tableau I) montre que ces transitions se font avec une augmentation de volume de maille.

.../...

ce qui entraîne un éloignement réciproque des charges. On doit, en conséquence, attendre :

- un allongement des liaisons B^{VI}-O,
- une endothermicité de ces réactions,
- une diminution de la force du champ cristallin.

Nous allons donc analyser chacun de ces paramètres ; mais, préalablement, nous décrirons topochimiquement ces transitions par l'analyse des diverses structures rencontrées.

CHAPITRE I C

Analyse des structures cristallographiques des composés du type $A^{II}B^{VI}O_4$.

1) - Introduction.

La description des cinq structures principales, α, β, A, B, W, dans lesquelles les composés du type $A^{II}B^{VI}O_4$ cristallisent, présentée à partir des données bibliographiques dans la première partie de ce travail, ne permet pas toujours une comparaison simple des motifs cristallins. Il est notamment difficile de comprendre les modifications des positions atomiques au cours des transitions polymorphiques. C'est pourquoi nous avons cherché une méthode générale de description comparative des cinq structures rencontrées. Deux remarques nous y ont conduit aisément :

- les cinq formes cristallines présentent un réseau d'atomes d'oxygène de type compact ; il est parfois lacunaire ou déformé ;

- entre les plans les plus denses de ce réseau (d'atomes d'oxygène), les plans de cations ne contiennent qu'une seule sorte d'atome avec la succession : $O/A^{II}/O/B^{VI}/O/A^{II}$.

2) - Méthode d'analyse des structures.

Pour chaque structure type, à partir des positions générales des atomes dans la maille fournie par les auteurs (partie B - introduction), l'ensemble de toutes les positions atomiques a été calculé. Nous avons

.../...

ensuite cherché, par projection parallèlement à la direction de l'un des axes sur le plan défini par les deux autres axes, la direction des plans les plus denses du réseau d'atomes d'oxygène. Enfin, les structures ont été analysées à partir de ces plans.

3) - Description des structures.

3.1) - Cas de la structure W.

Sur la figure I, les positions atomiques de la maille de la structure W ont été projetées parallèlement à la direction Oz sur le plan xOy. Elle montre que les plans < 100 > ne contiennent qu'une seule sorte d'atomes, et selon la direction Ox on observe la succession des plans $B^{VI}/O/A^{II}/O/B^{VI}$.

Sur la figure II, les deux plans d'atomes d'oxygène qui entourent un plan de cations A^{II} ont été représentés.

On observe que les atomes d'oxygène occupent un réseau de type compact ; la coordination octaédrique du cation apparaît immédiatement. Selon l'axe z, les octaèdres ($A\ O_6$) forment une chaîne infinie. Le plan suivant sera formé d'octaèdres ($B\ O_6$) identiques au précédent, mais décalés, selon Oy, d'un octaèdre. Il apparaît ainsi que, les diverses chaînes sont reliées entre elles par des sommets communs. Remarquons cependant que les ions B^{VI} ne sont pas situés au centre de l'octaèdre.

.../...

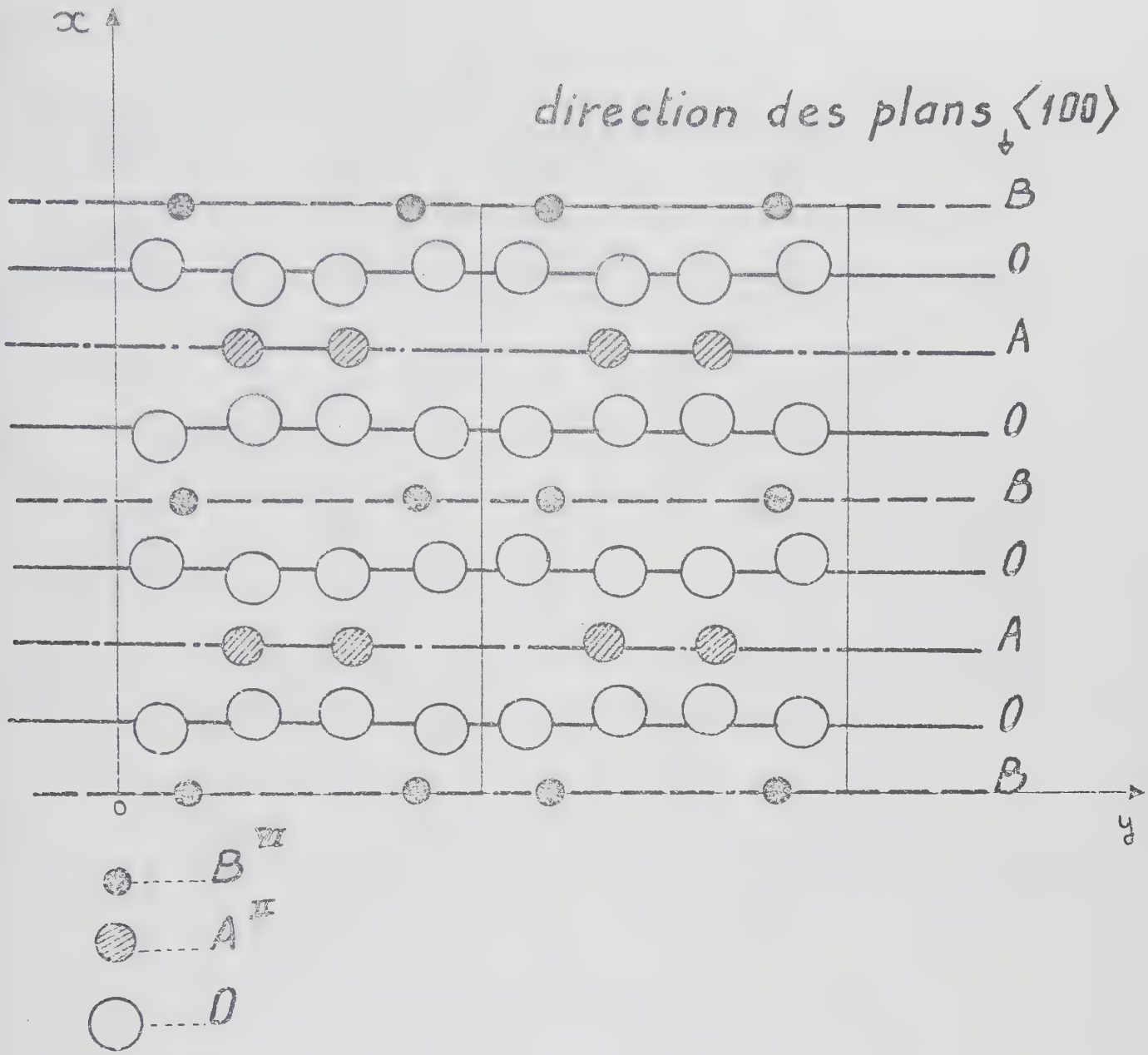


Fig. I

Structure w des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$.

Projection parallèlement à oz sur le plan xoy.

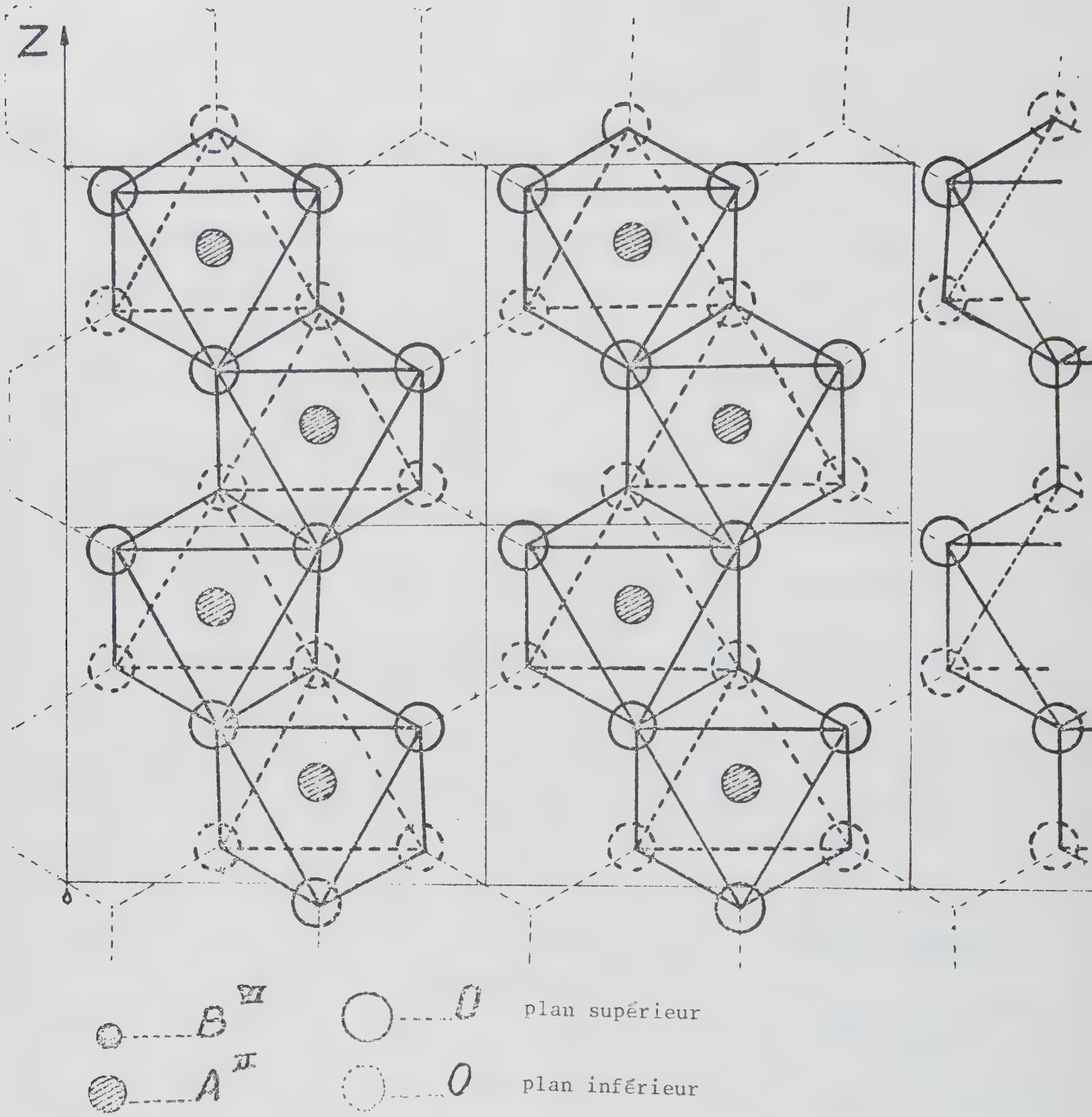


Fig. II

Structure w des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$.

Projection selon oy sur le plan yoz des positions atomiques de deux plans successifs d'atomes d'Oxygène entourant un plan d'ions A^{II}.

3.2) - Cas des structures A et B.

Les figures III et IV montrent qu'avec une idéalisation des positions atomiques, importante dans le cas des cations B^{VI}, les plans 201 des structures A et B ne contiennent qu'une seule sorte d'atomes avec la succession des plans $O/A^{II}/O/B^{VI}/O$.

Le réseau d'atomes d'oxygène correspondant (fig. V et VI) est de type compact lacunaire, à raison d'une ligne lacunaire sur trois, et, dans cette ligne, une position sur trois n'est pas occupée.

La coordination octaédrique du cation A^{II} est identique dans les deux structures (fig. V) ; quatre octaèdres, liés par une ou trois arêtes communes, forment un groupement $(A_4^{II}\ O_{16})$ isolé.

Dans la structure B, la coordination du cation B^{VI} est octaédrique, identique à celle des cations A^{II} avec un même groupement $(B_4^{VI}\ O_{16})$. Cependant, SMITH (5-6) a montré que toutes les distances B-O ne sont pas équivalentes. La nature exacte de la coordination du cation B^{VI} sera discutée dans le chapitre suivant.

La figure VI présente la coordination du cation B^{VI} dans la structure A, elle est tétraédrique ; on observe les deux sortes de symétries de site C_2 et C_s.

3.3) - Cas des structures α et β.

Les figures VII et VIII montrent que les plans 110 de la structure α et 100 de la structure β sont les plans recherchés. Les

.../...

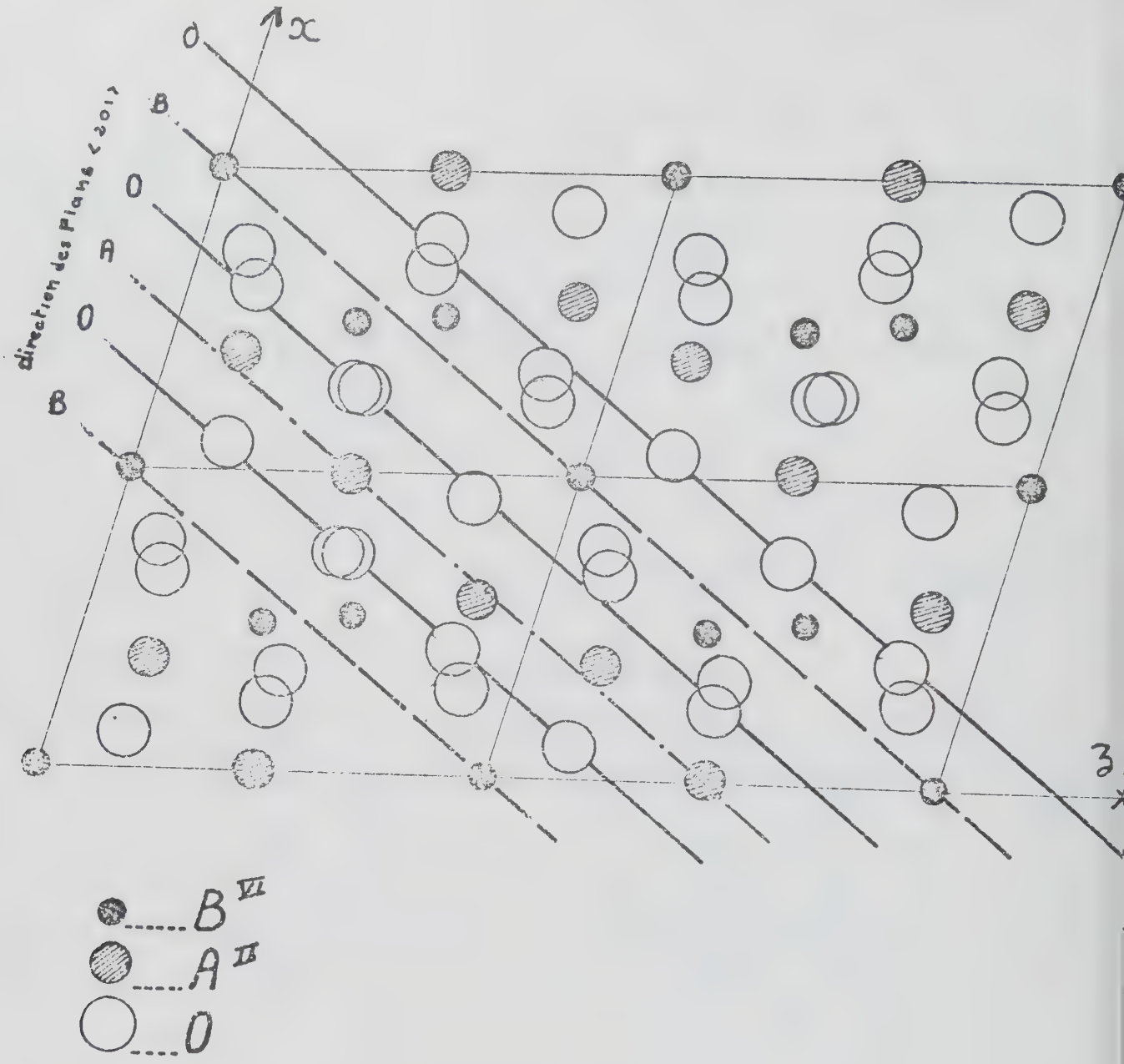


Fig. III

Structure A des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$.

Projection parallèlement à oy sur le plan xoz.

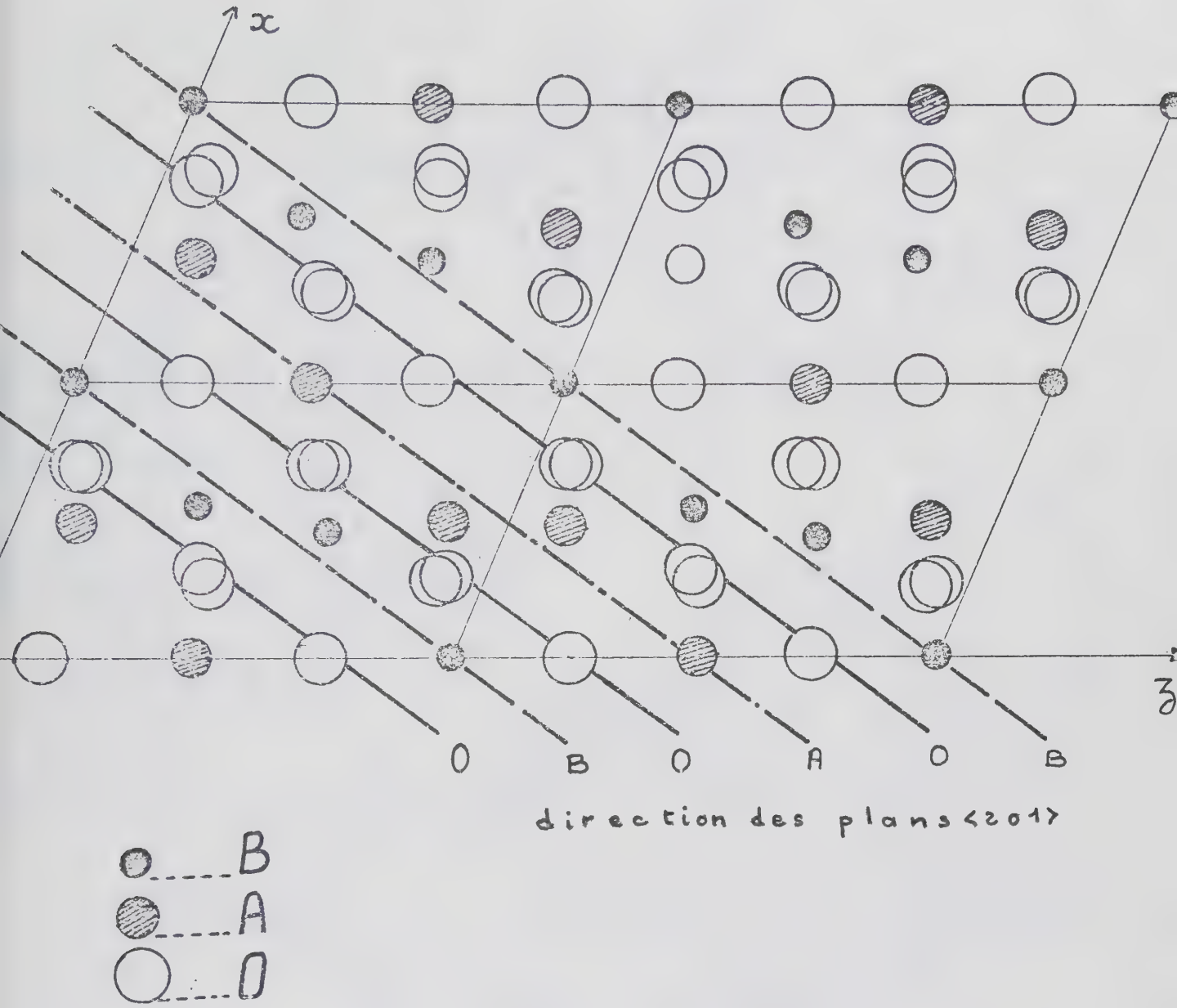


Fig . IV

Structure B des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$.

Projection parallèlement à oy sur le plan xoz.

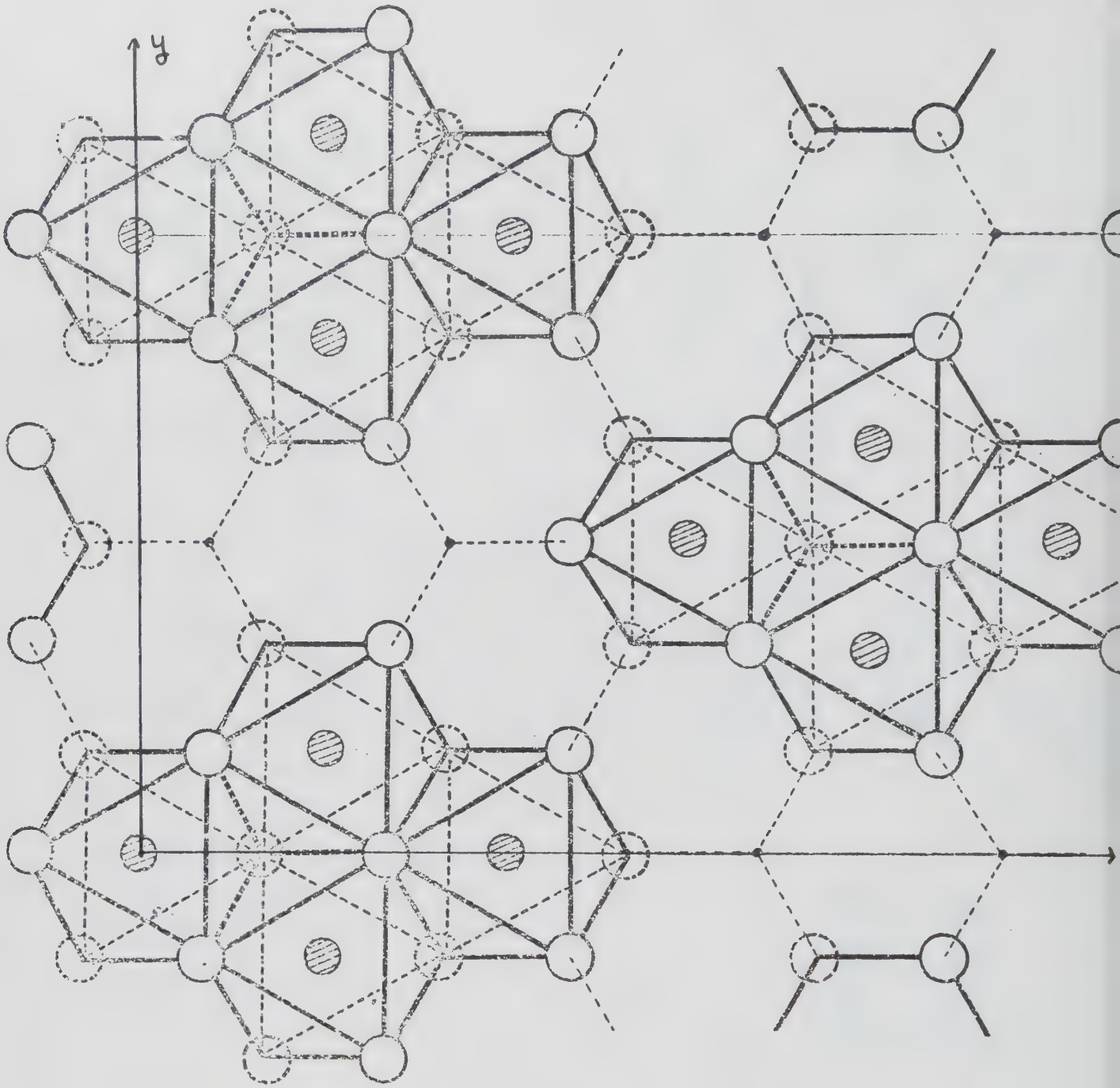
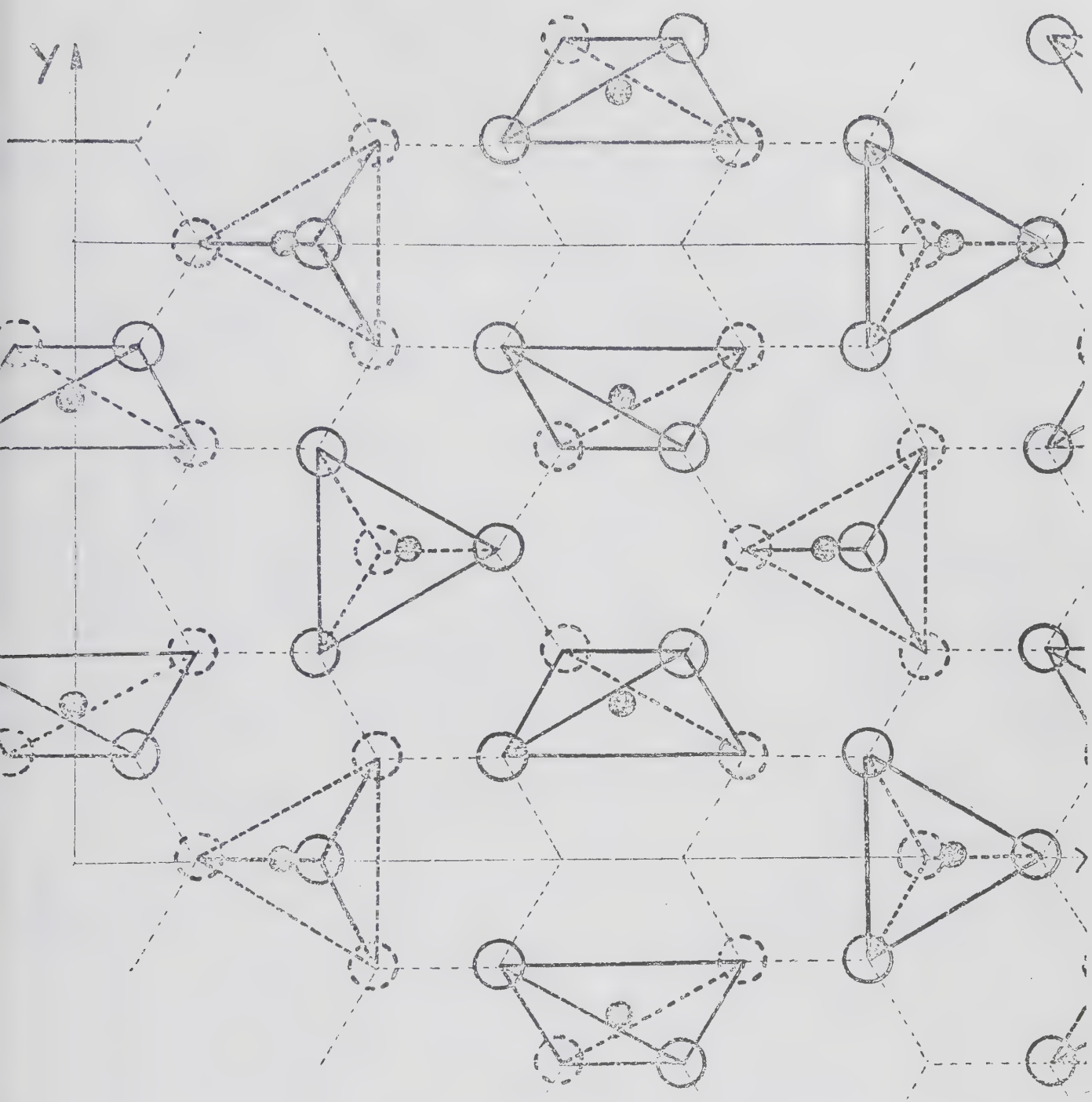


Fig. V

Structure A ou B des composés du type $A^{II}\,B^{VI}\,O_4$.

Projection sur un plan <201> des positions atomiques de deux plans d'atomes d'Oxygène entourant un plan de cation A^{II}.



..... O plan supérieur

..... O plan inférieur

..... B^{VI}

Fig. VI

Structure A des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$.

Projection sur un plan <201> des positions atomiques de deux plans d'atomes d'oxygène entourant un plan de cation B^{VI}.

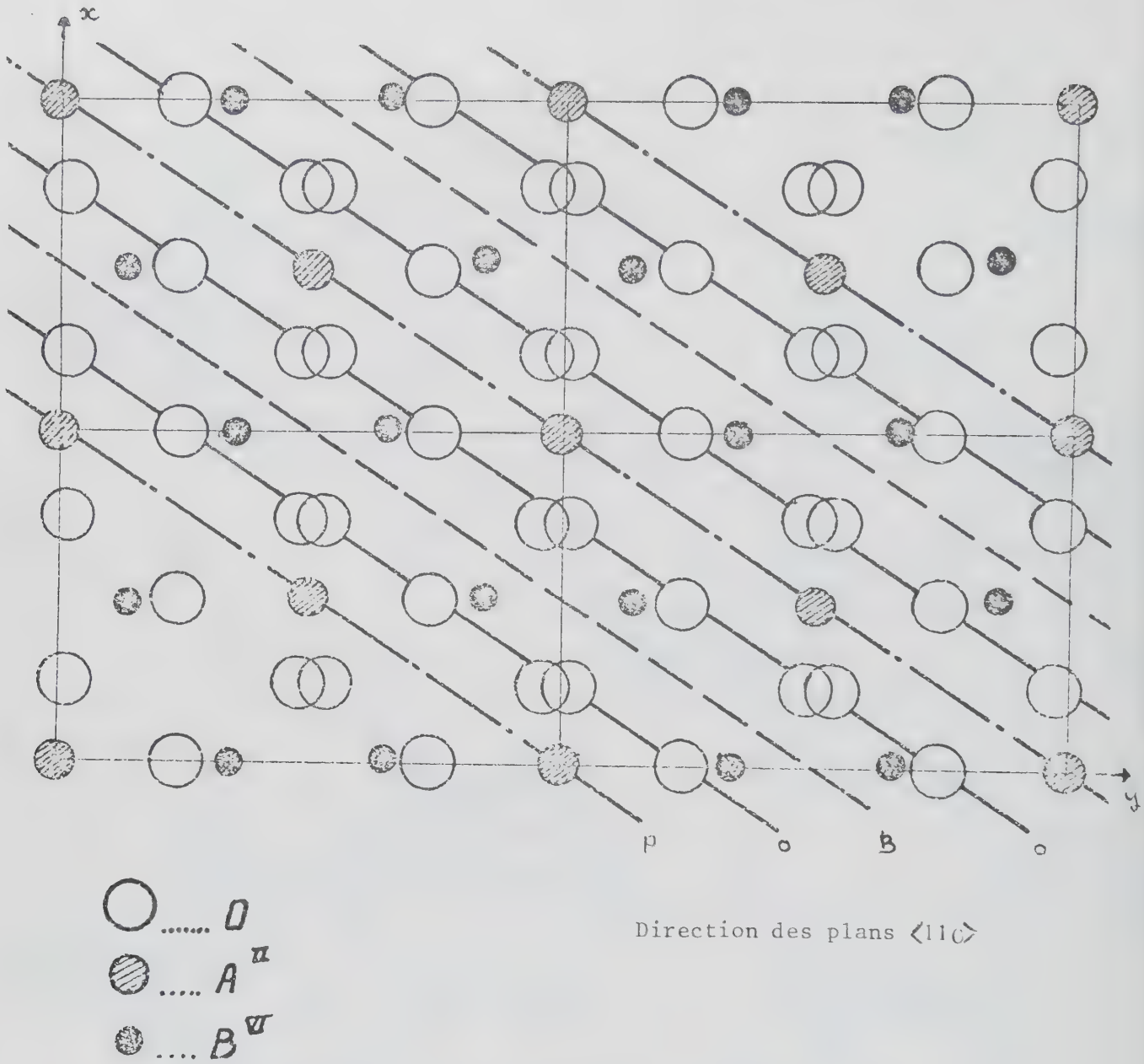


Fig. VII

Structure α des composés du type $A^{II}B^{VI}O_4$.

Projection parallèlement à oz sur le plan xoy.

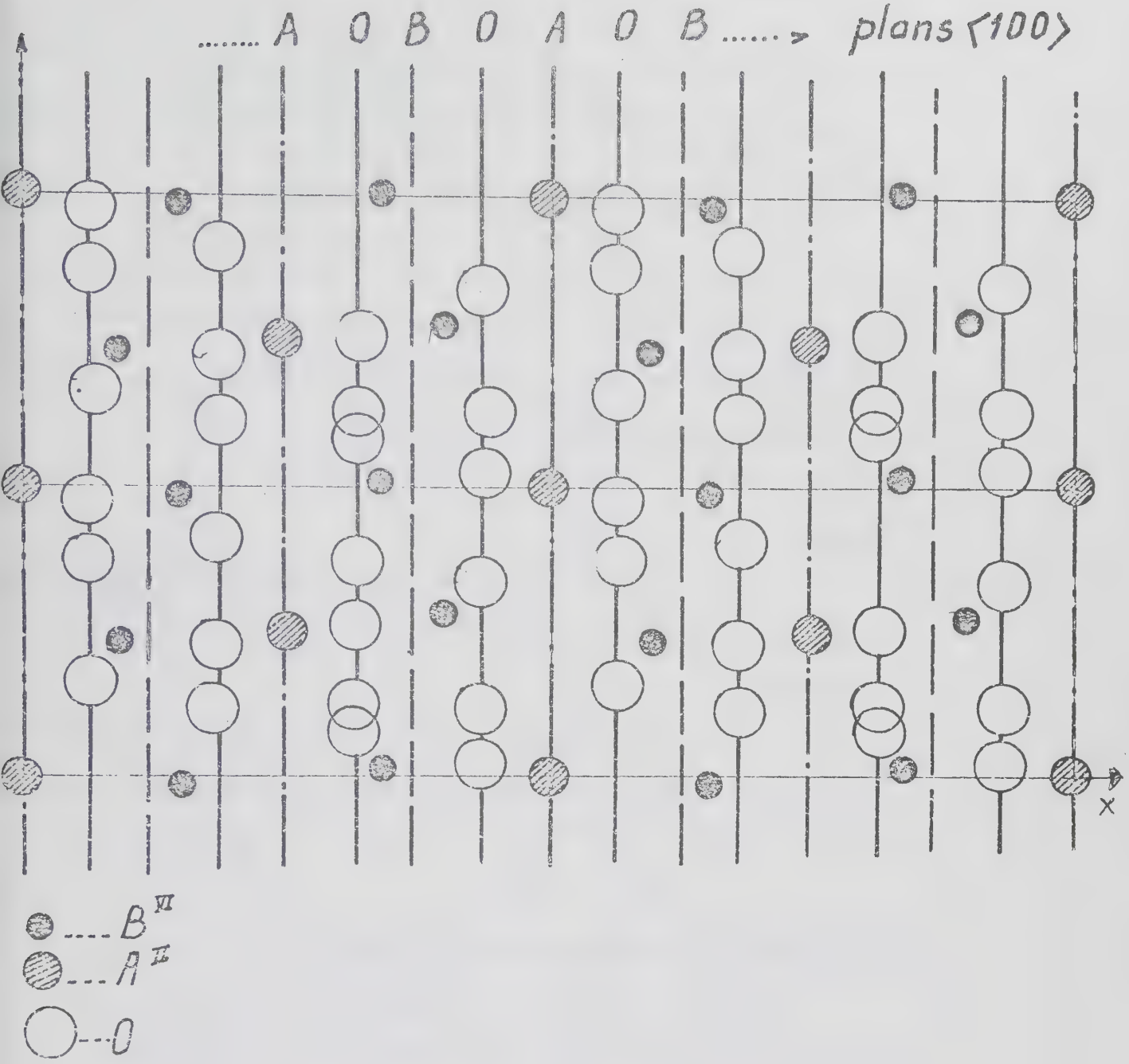


Fig. VIII

Structure β des composés du type $A^{II} B^{VI} O_4$.

Projection parallèlement à oy sur le plan xoz.

tétraèdres (BO_4) étant formés par trois atomes d'oxygène d'un plan et un seul du plan adjacent, les cations B^{VI} sont situés de part et d'autre du plan moyen.

Dans les deux structures (fig. IX), les groupements (AO_6) forment des chaînes infinies reliées entre elles par les tétraèdres (BO_4). La structure β (fig. IX) se différencie de la structure α par l'orientation d'une ligne de tétraèdres sur deux.

Remarques :

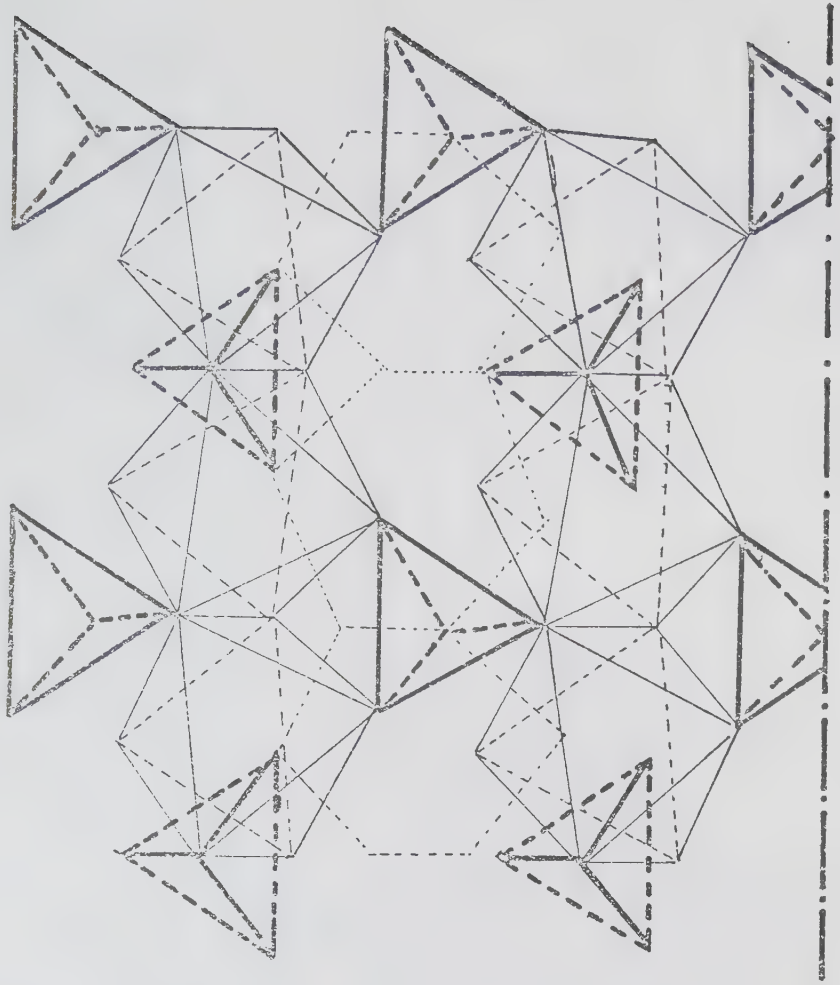
a/ - Les plans de cations ainsi définis sont aussi les plus denses des structures. En effet, la distance entre deux plans équivalents est maximum.

b/ - Dans le cas des sels alcalino-terreux, on peut faire la même description, mais les plans de cations contiennent les deux sortes d'ions A^{II} et B^{VI}.

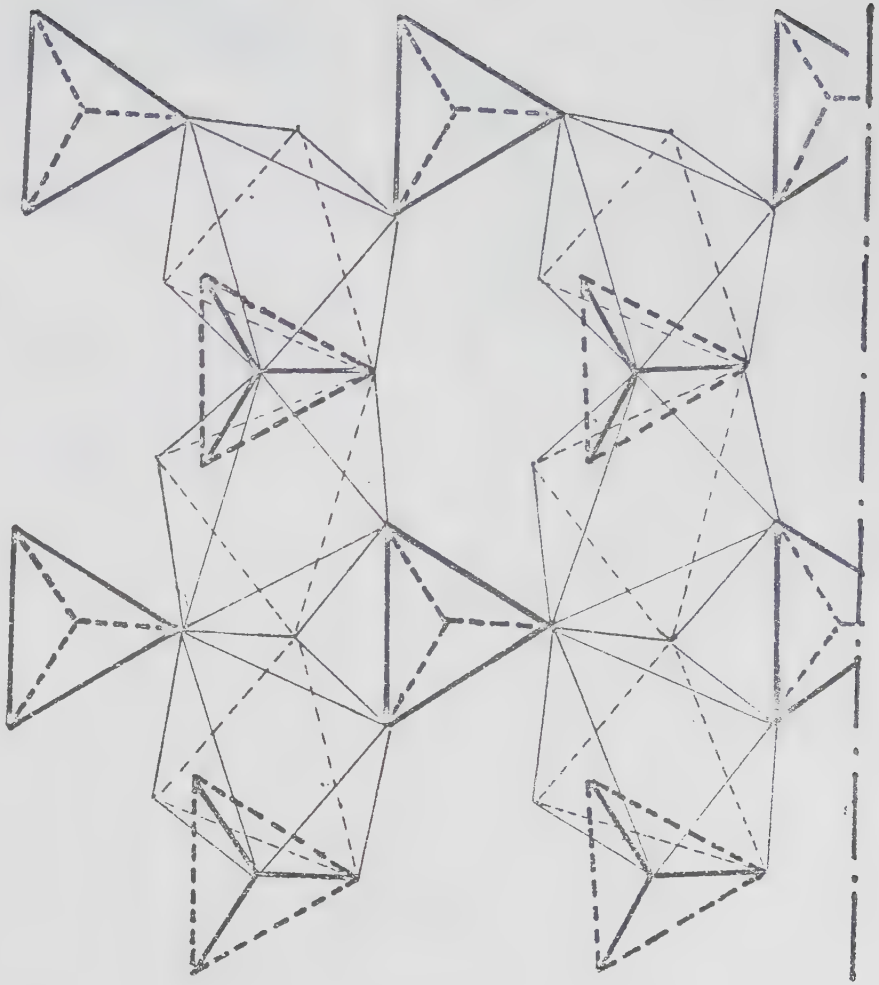
4) - Description des transitions polymorphiques.

Parmi les transitions polymorphiques présentées par les composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$, la transition α → β fait intervenir (fig. IX) la rotation d'une ligne de tétraèdre sur deux, la transition $B \overleftarrow{\rightarrow} A$ (fig. X) entraîne la rupture des liaisons très longues par le basculement de l'oxygène O_5 sur une position lacunaire. Les autres transitions, qui s'apparentent à la première, sont moins simples à décrire ; elles font intervenir une modification de la répartition des atomes d'oxygène dans les plans réticulaires.

.../...



(a)



(b)

Fig. IX

Structures (a) α et (b) β des composés du type $A^{II}B^{VI}O_4$.

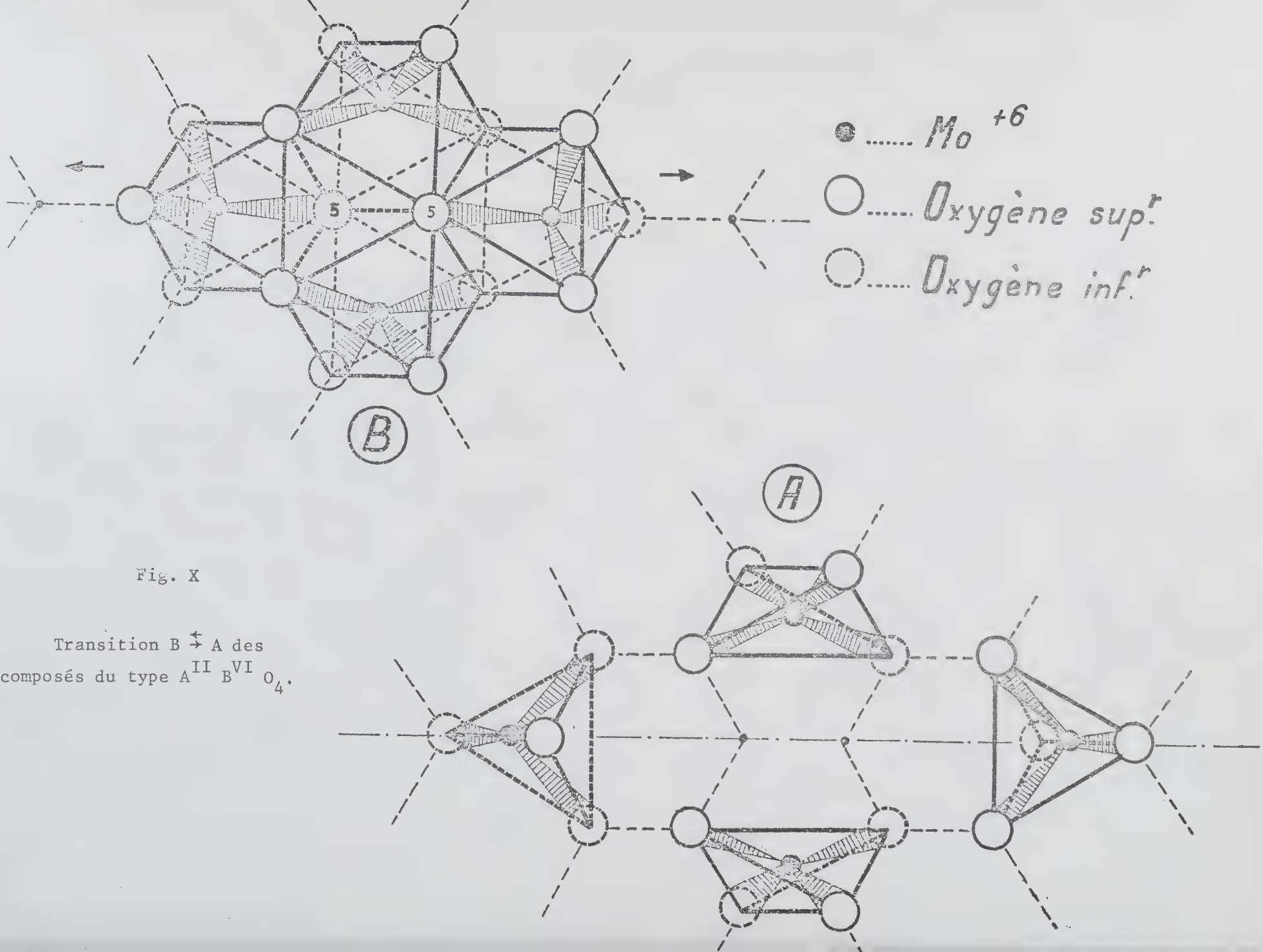


Fig. X

Transition $B \rightleftarrows A$ des composés du type $A^{II} B^{VI} O_4$.

5) - Conclusion.

Nous avons montré que les différentes structures cristallographiques rencontrées peuvent s'analyser et se comparer simplement à partir des plans atomiques les plus denses de leur réseau. Il est remarquable de constater que parmi les composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$, selon la nature de l'ion A^{II}, les deux sortes de cations coexistent ou non dans ces plans. Un phénomène identique est observé avec les composés du type $A^{II}\ B^{IV}\ O_3$. Dans ce cas, lorsque A^{II} est un métal alcalino-terreux vrai, la structure PEROWSKITE est rencontrée et les plans 111, les plus denses du réseau, contiennent les deux sortes de cations. Lorsque A^{II} est un élément de transition, ils cristallisent dans la structure ILLMENITE et les plans 001, les plus denses du réseau, ne contiennent qu'une seule sorte d'atomes avec la succession $O/A^{II}/O/B^{VI}/O...$

D'autre part, on est tenté de correller la grande différence de réactivité des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$, selon la nature du cation A^{II}, à cette particularité. En effet, lorsque A^{II} est un métal alcalino-terreux vrai, la cation B^{VI} présente une grande stabilité ; par contre, lorsque A^{II} est un élément de transition, il présente une stabilité plus faible. En particulier, les chromates alcalino-terreux vrais sont stables à haute température alors que les sels des éléments de transition, dans les mêmes conditions, évoluent rapidement vers les chromites.

Une première interprétation de ce phénomène, basée sur leur différence structurale, consiste à remarquer que, dans le cas des sels alcalino-terreux vrais, les ions A^{II} qui entourent l'ion B^{VI} s'opposent

.../...

à la mobilité des charges. Par contre, les plans de cations B^{VI} des sels des éléments de transition favorisent cette mobilité.

Cependant, cette différence de réactivité peut être aussi reliée aux propriétés électroniques et de symétrie des cations A^{II}. Dans le cas des sels alcalino-terreux vrais, ils ont une symétrie sphérique et nous montrerons que l'ion BO_4^{2-} est peu perturbé par rapport à l'ion libre. Par contre, dans le cas des sels des éléments de transition, nous montrerons que l'anion BO_4^{2-} est très déformé, ce qui signifie qu'il existe une interaction entre le cation A^{II} et l'anion BO_4^{2-}. C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans les deux chapitres suivants.

.../...

CHAPITRE II C

Spectres de vibration des chromates et des molybdates de la série magnésienne.

1) - Introduction.

Les spectres de vibration de certains chromates et molybdates anhydres de métaux de transition ont déjà fait l'objet de nombreuses publications (63, 69-73). MULLER et AL (69) ont discuté les éclatements des modes de vibration dégénérés de l'ion CrO_4^{2-} dans quelques chromates cristallisés, mais le manque de données expérimentales ne leur a pas permis une attribution totalement satisfaisante. Plus récemment MILLER (73), dans une étude sur monocristal en spectrographie RAMAN avec lumière polarisée, a séparé les modes de vibration A et B de $MgMoO_4$, mais n'a pas attribué les raies de diffusion. Dans le cas des autres composés, les résultats sont incomplets ou contradictoires et les interprétations ne sont pas satisfaisantes.

Nous avons étudié les spectres d'absorption infrarouge des huit chromates anhydres des éléments de transition actuellement connus et des molybdates anhydres de Mg, Mn, Fe, Co, Ni en les comparant à ceux de 13 métallochromates et d'un métallomolybdate. Ces derniers ne présentent qu'un seul site cristallographique pour l'ion BO_4^{2-}, une analyse complète de leur spectre est donc relativement simple.

.../...

Après avoir dénombré les modes de vibration à partir des différentes structures cristallographiques, nous proposerons une attribution des bandes d'absorption et des résultats obtenus par diffusion RAMAN en comparant les spectres de vibration de l'anion BO_4^{2-} dans les différentes structures.

2) - Dénombrement des modes de vibration.

Les modes de vibration de l'anion BO_4^{2-} ont été dénombrées par la méthode du groupe facteur (74) ; le tableau I rappelle les caractéristiques cristallographiques des quatre structures rencontrées ; le tableau II présente le dénombrement des modes de vibration de l'ion BO_4^{2-} dans les différentes symétries ; enfin, le tableau III précise les distances B-O connues dans les différents composés. On peut observer que dans (K, Co, Mo) le plan de symétrie σ contient les deux distances Mo-O les plus longues (41) ; de même, dans les composés de structure α (1), le plan de symétrie principal σ contient les deux distances B-O les plus longues. D'autre part, on observe pour Co Mo O_4 B quatre liaisons "courtes" (distances interatomiques comprises entre 1,72 et 1,98 Å) et deux liaisons très longues (2,33 Å) (5-6) ; la discussion du spectre nous conduit à considérer la coordination du cation B^{VI} comme tétraédrique.

3) - Résultats et attribution des vibrations.

Sur les figures I à III, seuls les spectres les plus caractéristiques ont été représentés. Toutes les fréquences observées à la température ordinaire sont données dans les tableaux IV à VII. L'ensemble de ces

.../...

Tableau I

caractéristiques cristallographiques des structures rencontrées.

	Structure N (natrochalcite) (41-47)	Structure α (1)	Structure A (4)	Structure B (5)
Maille	monoclinique	orthorhombique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	C 2/m, C_{2h}^3	Cmcm, D_{2h}^{17}	C 2/m, C_{2h}^3	C 2/m, C_{2h}^3
Z et (z)*	2 (1)	4 (2)	8 (4)	8 (4)
Coordination de l'ion B^{+6}	tétraédrique	tétraédrique	tétraédrique	dit "octaédrique"
Symétrie de site (Gs) de BO_4	C_s	C_{2v}	C_2 et C_s	C_2 et C_s

* *Nous désignerons par le nombre de motif formulaire par maille cristallographique et par z le nombre de motifs formulaires par maille de translation.*

Tableau II

dénombrement des modes de vibration de l'ion BO_4^{2-} dans les différentes symétries.

G.M.* : Td	G.S. : C_{2v}	G.F. : D_{2h}	G.S. : C_s	G.F. : C_{2h}	G.S. : C_2	G.F. : C_{2h}	Modes
ν_1 A_1	A_1	A_g** + B_{2u}	A'	$A_g + B_u$	A	$A_g + A_u$	
ν_3 T_2	A_1	$A_g + B_{2u}$	A'	$A_g + B_u$	A	$A_g + A_u$	***
	B_1	$B_{3g}+B_{1u}$	A'	$A_g + B_u$	B	$B_g + B_u$	ν B-O
	B_2	$B_{1g}+B_{3u}$	A''	$B_g + A_u$	B	$B_g + B_u$	
ν_2 E	A_1	$A_g + B_{2u}$	A'	$A_g + B_u$	A	$A_g + A_u$	
	A_2	$B_{2g} + A_u$	A''	$B_g + A_u$	B	$B_g + B_u$	
ν_4 T_2	A_1	$A_g + B_{2u}$	A'	$A_g + B_u$	A	$A_g + A_u$	δ O-B-O
	B_1	$B_{3g}+B_{1u}$	A'	$A_g + B_u$	B	$B_g + B_u$	
	B_2	$B_{1g}+B_{3u}$	A''	$B_g + A_u$	B	$B_g + B_u$	

* G.M. = *symétrie de l'ion libre* ; G.S. = *symétrie du site* ; G.F. = *symétrie du cristal.*

** *les modes d'indice* u *sont actifs en I.R., ceux d'indice* g *en Raman.*

*** ν *vibration de valence.*
δ *déformation angulaire.*

Tableau III

distances B-O dans les différentes structures rencontrées.

(K, Co, Mo) (41)	Mn Mo O_4 (4)		Co Mo O_4 B (5)	
	C_s	C_2	C_s	C_2
$Mo-O_{(3)}$* 1,73± 0,04 Å (2)**	$Mo_{(2)}-O_{(4)}$ 1,724 Å (2)	$Mo_{(1)}-O_{(2)}$ 1,731 Å (2)	$Mo_{(1)}-O_{(3)}$ 1,726 Å (2)	$Mo_{(2)}-O_{(2)}$ 1,719 Å (2)
$Mo-O_{(1)}$ 1,75± 0,05 Å (1)	$Mo_{(2)}-O_{(1B)}$ 1,738 Å (1)		$Mo_{(1)}-O_{(4)}$ 1,891 Å (1)	
		$Mo_{(1)}-O_{(3)}$ 1,795 Å (2)		$Mo_{(2)}-O_{(1)}$ 1,927 Å (2)
$Mo-O_{(4)}$ 1,87± 0,05 Å (1)	$Mo_{(2)}-O_{(1A)}$ 1,851 Å (1)		$Mo_{(1)}-O_{(5)}$ 1,980 Å (1)	
			$Mo_{(1)}-O_{(1)}$ 2,313 Å (2)	$Mo_{(2)}-O_{(5)}$ 2,328 Å (2)

* *dénomination des auteurs*

** *nombre de distances identiques du groupement BO_4 ou BO_6.*

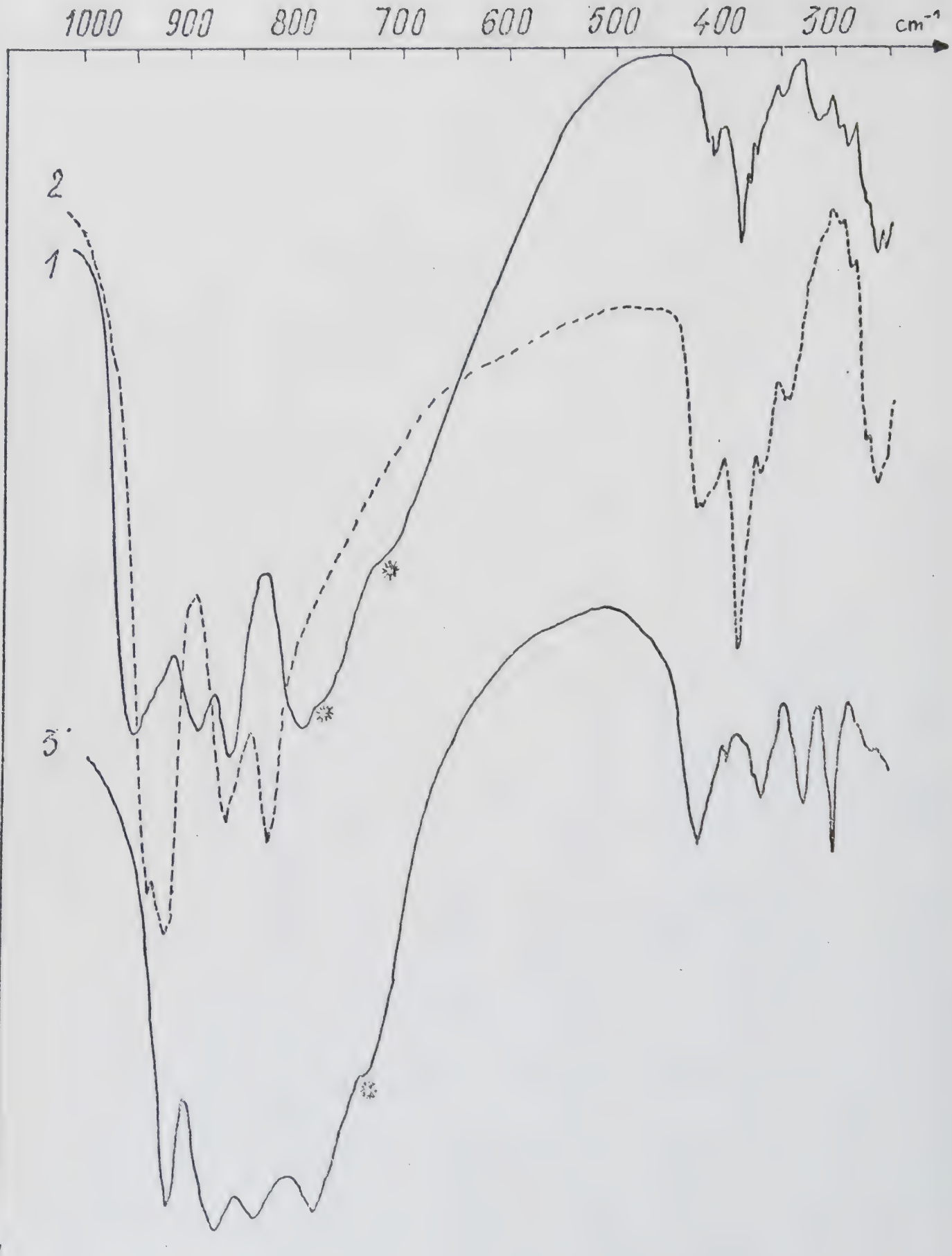


Fig. I

Spectres de vibration de (1) (K, Mn, Cr)

(2) (Cd, Cr, O_4), (3) (K, Co, Mo).

* Absorption de groupement (OH, H_2O) (Ch. III B).

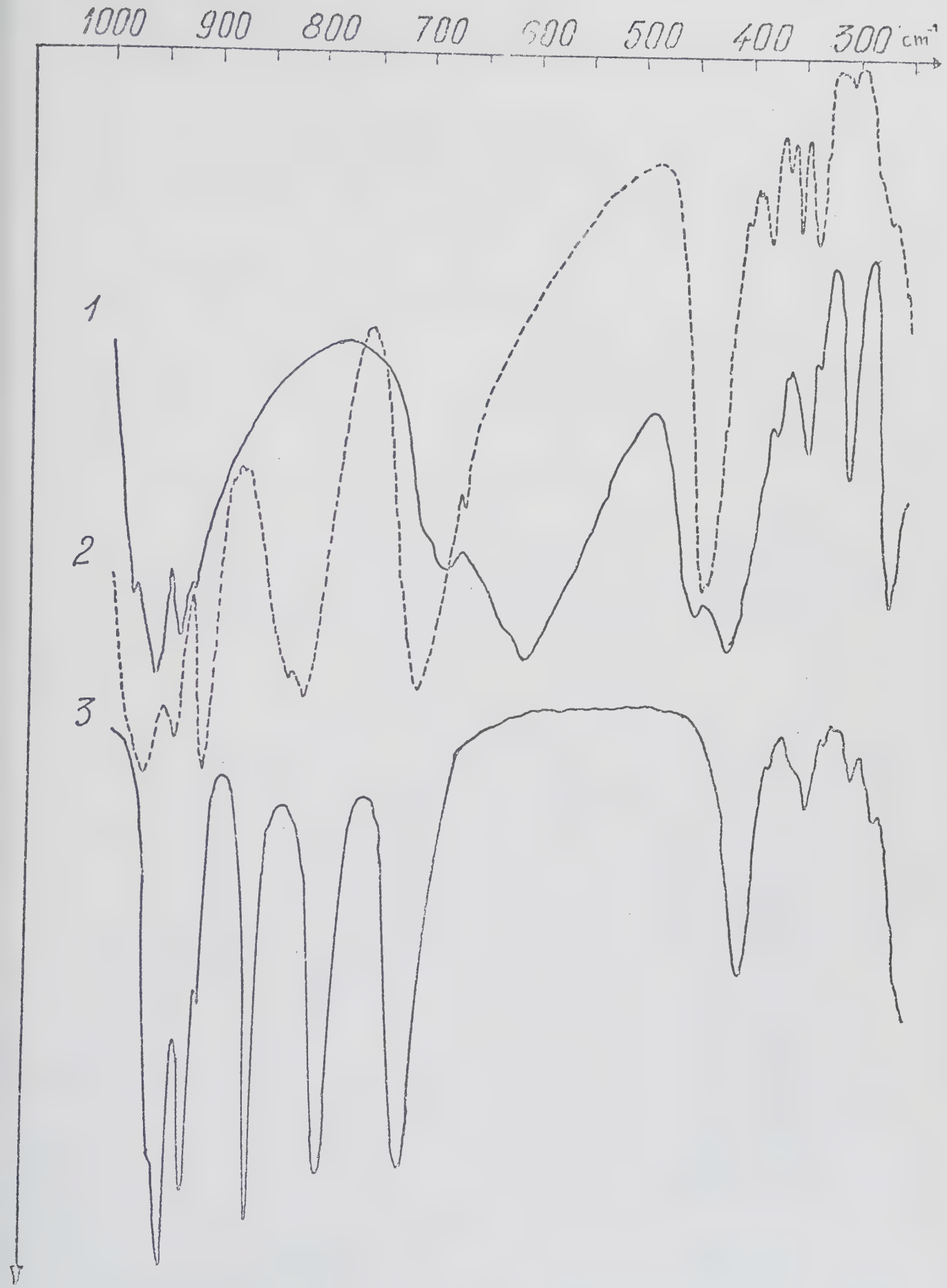


Fig. II

Spectres de vibration 1) Ni Mo O_4 2) Cd Cr O_4 A 3) Mn Mo O_4

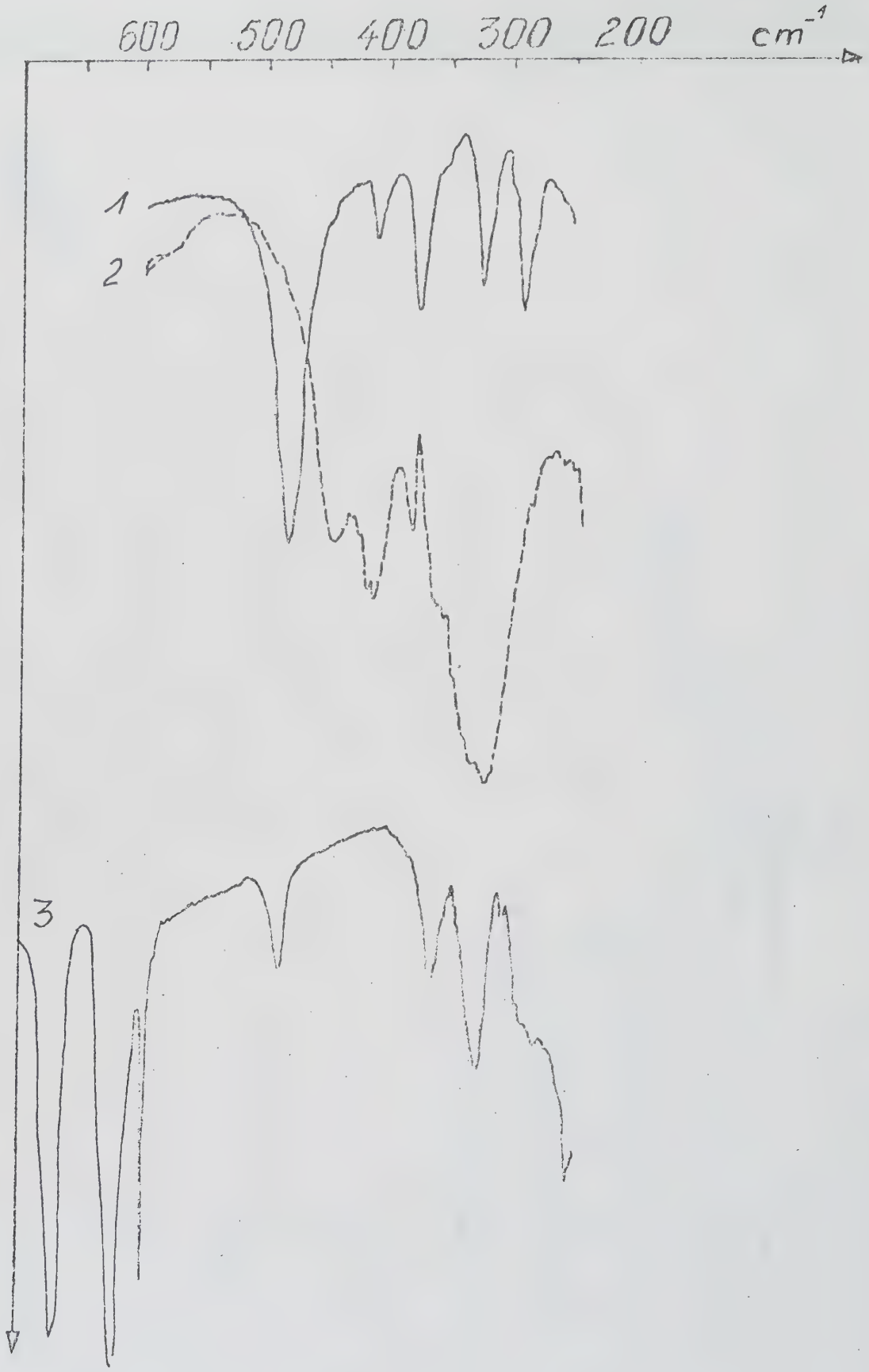


Fig. III

Spectres de déformation angulaire de

① Cu Cr O_4 ② Mg Cr O_4 α ③ Ni S O_4 α

résultats sera ensuite analysé. Nous discuterons d'abord le domaine des vibrations de valence, puis celui des déformations, enfin nous tenterons d'identifier quelques vibrations ν (A-O).

3.1) - Domaine des vibrations de valence.

Les spectres peuvent être groupés en six catégories ; nous commencerons par ceux dont l'interprétation est la plus simple.

3.1.1) - Cas des métallochromates.

Dans ce groupe, les fréquences citées sont celles du composé (K, Cd, Cr) dont nous possédons de plus le spectre RAMAN. Celle des autres métallochromates sont voisines (tableau IV).

La raie RAMAN située à 867 cm^{-1}, très forte, est due à la vibration appelée ν_1, dans l'ion libre. Il lui correspond une bande infrarouge située à 870 cm^{-1} qui garde la faible largeur caractéristiques de la vibration ν_1 des ions tétraédriques dans les cristaux (75). L'absorption située à 885 cm^{-1} n'est manifestement pas couplée avec la précédente ; nous l'attribuons donc à la seule composante A'' de la vibration ν_3 (tableau IV, fig. V).

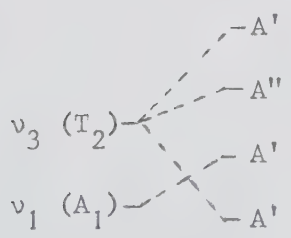


Figure V

Eclatement des modes de vibration de Cr O_4^{2-} dans les métallochromates.

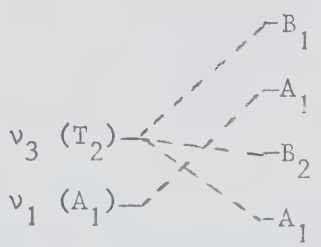


Figure VI

Eclatement des modes de vibration de Cr O_4^{2-} dans les chromates.

.../...

Tableau IV

Spectres de vibration des métallomolybdates et des métallochromates.

a, b, c, d	(K, Mn, Cr)	(NH_4, Mn, Cr)	(NH_4, Co, Cr)	(Na, Cu, Cr)	(Na, Zn, Cr)		(K, Cd, Cr)		(K, Co, Mo)
					I.R.	Raman	I.R.	Raman	
ν_1 A'	858 TF	860 TF	845 TF	830 TF	860 TF	857 TF	870 TF	867 TF	920 F
ν_{3a} A'	950 F	948 F	940 F	916 m	965 F	947 m	950 m	945 m	875 F
ν_{3b} A''	888 F	890 F	890 F	852 m	880 F	883 F	885 F	887 m	840 F
ν_{3c} A'	790 F	800 F	795 F	816 m	815 F	878 m	790 m	778 m	780 F
ν_{2a} ν_{2b}	365 m				365 m				425 m
ν_{4a}	410 m 405 m	410 m	425 F		412 m		402 F		370 m 355 mep
ν_{4b}	381 F	390 mep	390 m		388 F		372 F		355 m
ν_{4c}	377 mep	380 m	380 F						330 m
ν_{A-O}	345 m	340 m	345 F		338 m		325 m		300 F
		330 m							
	312 m	310 f							
		270 m							
		260 m							
		250 f							

a) *les composantes des vibrations dégénérées sont notées a, b, c, par ordre de fréquence.*
b) *les spectres de (Na, Co, Cr) (K, Co, Cr) (Rb, Cd, Cr) (Cs, Cd, Cr) (NH_4, Cd, Cr) sont présentés en annexe.*
c) *fréquences en cm^{-1}.*
d) *les bandes de déformation de OH-H, O ont été présentées précédemment Ch. III B.*

3.1.2) - Cas des chromates de structure α.

Nous citerons les fréquences des spectres de Cd Cr O_4 α (tableau V). Comme précédemment, la raie très forte en diffusion RAMAN située à 910 cm^{-1} est issue de la vibration ν_1 de l'ion tétraédrique. Les distances interatomiques de l'ion Cr O_4^{2-} étant peu différentes de celles trouvées dans les métallochromates, l'attribution des composantes de la vibration ν_3 (T_2) de l'ion libre se déduit de la précédente : au mode de vibration A" en symétrie C_s correspond le mode B_2 en symétrie C_{2v} ; il donne naissance à l'absorption infrarouge située à 865 cm^{-1}. Les deux modes A' correspondent aux modes A_1 et B_1. La raie de plus basse fréquence de diffusion RAMAN a l'intensité la plus grande ; nous pensons donc qu'elle est due au mode A_1 (tableau V) fig. VI).

La fréquence moyenne de la vibration T_2 (ν_3) de l'ion tétraédrique est sensiblement la même que celle des métallochromates. Par contre, la fréquence de vibration A_1 (ν_1) passe dans les cas étudiés de 869 à 916 cm^{-1}.

3.1.3) - Cas du métallomolybdate.

Le spectre (fig. I-3) d'absorption infrarouge présente une bande fine, isolée à 920 cm^{-1} ; elle est due à la vibration ν_1. La vibration ν_3 (T_2) de l'ion libre éclate en trois bandes. Faute d'arguments plus décisifs, l'attribution proposée dans le cas des métallochromates sera transposée au cas des métallomolybdates

.../...

Tableau V

Spectres de vibration des chromates anhydres de structure α.

Attribution	Mg CrO_4 α	Co CrO_4 α	Ni CrO_4 α	Cu CrO_4 α	Zn CrO_4 α	Cd CrO_4 α	
						I.R.	Raman
ν_1 A_1	955 TF	920 TF	925 TF	956 TF	938 TF	922 TF	910 TF
ν_{3a} B_1	970 Fep	935 Fep	940 Fep	965 Fep	945 Fep	940 Fep	945 m
ν_{3b} B_2	870 mep	835 m	825 Fep	820 m	850 m	865 m	
ν_{3c} A_1	832 F	790 F	795 F	793 F	818 F	825 F	826 F
ν_{2a} ν_{2b}	360 mep			320 m		340 m	340 m
ν_{4a}	445 m	415 F	432 F	408 m	418 m	427 mep 422 m	
ν_{4b}	415 F	390 F	395 F	380 mep	400 F	388 F	392 m
ν_{4c}	380 m		375 f	375 m		370 F	374 m
$\nu_A - O$	340 m 330 F	280 m	320 m 295 m 260 F	480 F 280 m	285 m 260 F	285 f 270 mep 260 F 255 mep	

* fréquences en cm^{-1}

(tableau IV, fig. VII) ; toutefois, on ne peut écarter totalement l'attribution A" pour la bande de plus grande fréquence.

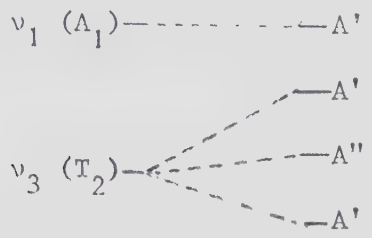


Figure VII

Eclatement des modes de vibration de l'ion $Mo\ O_4^{2-}$ dans les métallomolybdates.

3.1.4) - Cas des molybdates de structure A.

$Mg\ Mo\ O_4$, dont les modes de vibration en spectrographie RAMAN sont connus (73), sera pris comme exemple.

Les deux raies très fortes en diffusion RAMAN de mode Ag, situées à 970 et 960 cm^{-1}, correspondent aux vibrations totalement symétriques des deux tétraèdres.

La raie de diffusion RAMAN située à 755 cm^{-1} de mode Ag est attribuable sans ambiguïté à la liaison la plus longue du tétraèdre C_s.

Compte-tenu des distances interatomiques Mo-O dans la structure, la raie de diffusion RAMAN située à 912 cm^{-1} de mode Bg est attribuée

.../...

Tableau VI

Spectres de vibration des chromates et molybdates de structure A.

Modes *	$Mg\ Cr\ O_4$	$Cd\ Cr\ O_4$		$Mn\ Mo\ O_4$		$Mg\ Mo\ O_4$	
	I.R.	I.R.	Raman	I.R.	Raman	I.R.	Raman
ν_1 (C_2) A	957 TF	940 m	940 F	952 Fep	946 F	980 Fep	970 TF
ν_1 (Cs) A'	9 m	910 TF	919 TF	942 TF	936 TF	965 TF	960 TF
ν_3 (C_2) B	1000 Fep	980 Fep	953 m	925 F		942 F	910 F
ν_3 (Cs) A'	982 F	969 TF	940 F	915 m	886 m	935 m	908 m
ν_3 (Cs) A''		935 f		865 F	850 m	890 F	875 f
ν_3 (C_2) A	863 F	835 F	838 F		828 m	830 F	855 m
ν_3 (C_2) B	830 m	818 F	785 f			820 F	770 tf
ν_3 (Cs) A'	730 m	710 F		730 F		730 F	755 tf
δ O-B-O	450 TF	440 TF		405 TF		420 F	425 f
	405 f	380 m		380 fep		400 f	400 f
	390 m	375 m		355 mep		390 f	385 m
	370 F	362 f		342 F		380 f	
		350 m		330 fep		360 m	370 TF
	368 F						350 F
ν A-O	335 m	335 F		305 fep		345 m	345 TF
	310 m			300 m			325 f
		260 F		280 m			275 F

* *fréquence en cm^{-1}.*

** *vibration du réseau 205 m, 180 m, 160 F, 125 m, 110 m, 90 m, 70 m, 50 m.*

au tétraèdre C_2, la composante Bg du tétraèdre C_s correspond à la raie de diffusion RAMAN située à 874 cm^{-1} et sa dernière composante Ag à la raie RAMAN située à 906 cm^{-1}. Nous obtenons l'attribution présentée dans le tableau VI (fig. VIII).

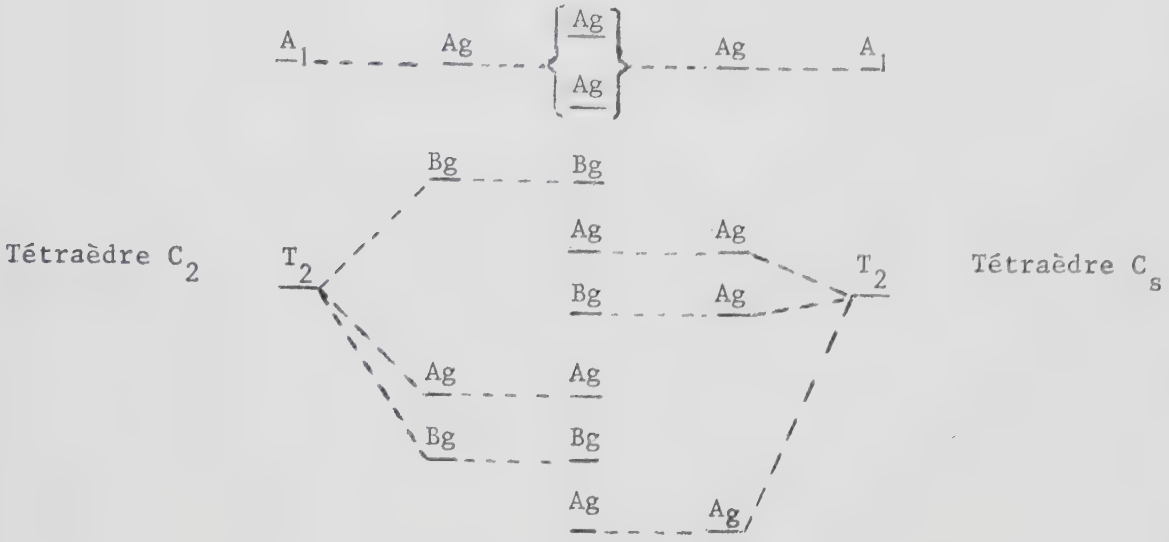


Figure VIII

Eclatement des modes de vibration de l'ion Mo O_4^{2-} dans les molybdates de strucure A.

Remarque : Dans le cas du tétraèdre, l'éclatement des composantes de la vibration ν_3 de l'ion libre est semblable à celui rencontré précédemment. Par contre, on observe, par rapport à celui rencontré dans le cas des chromates de structure α une inversion dans les modes de plus basse énergie. Dans le cas de l'ion sulfate en symétrie C_{2v}, un même éclatement est observé (76).

.../...

3.1.5) - Cas des chromates de structure A.

Les fréquences citées sont celles du composé Cd Cr O_4 A (tableau VIII). D'après le spectre RAMAN, les vibrations ν_1 donnent naissance en spectrographie infrarouge aux bandes situées à 940 et 910 cm^{-1}. Comme dans les molybdates, la bande située à 720 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison longue du tétraèdre C_s. Nous attribuons celles situées à 835 et 818 cm^{-1} aux vibrations des liaisons longues du tétraèdre Cr O_4^{2-} en symétrie C_2.

3.1.6) - Cas des molybdates de structure B.

Le molybdate de Nickel sera choisi comme référence (tableau VII). Dans chaque tétraèdre, il existe deux groupes de distance Mo-O : les distances courtes (1,72 Å) et les distances plus longues (1,90 Å) (5-6). Le spectre d'absorption infrarouge présente deux massifs distincts, l'un situé dans le domaine 900-1000 cm^{-1}, l'autre dans le domaine 600-700 cm^{-1} ; nous les attribuons respectivement à chaque groupe de distances. De plus, l'intensité de la raie de diffusion RAMAN située à 965 cm^{-1} indique que les ions BO_4^{2-} conservent un caractère de tétraèdre malgré leur très grande déformation. Les bandes d'absorption I.R. situées à 970 et 955 cm^{-1}, par comparaison avec le spectre de diffusion RAMAN, correspondent aux vibrations totalement symétriques des tétraèdres C_2 et C_s ; les vibrations asymétriques correspondent alors aux bandes d'absorption situées à 930 et 920 cm^{-1}. Parmi les autres absorptions, seule celle située à 700 cm^{-1} peut être attribuée à la liaison Mo-O de 1,89 Å du tétraèdre en site de symétrie C_s.

.../...

Tableau VII

Spectres de vibration des molybdates de structure B.

Modes	$FeMoO_4$	$CoMoO_4$	$NiMoO_4$	
	I.R.	I.R.	I.R.	Raman
ν_1^{*} (C_s) A'	920 Ep m	960 F Ep	970 F Ep	965 TF
ν_1 (C_2) A	910 TF	940 TF	955 TF	
ν_3 (C_s) A''			930 F	
ν_3 (C_2) B	885 m ep	915 F Ep	920 F Ep	910 m
ν_3 (C_s) A'	690 m large	700 f	690 m large	700 m
ν_3 (C_s) A' et ν_3 (C_2) A et B	610 F large	620 F large	610 F large	625 F larg.
				475 F
	425 F	430 F	440 F	410 m
	400 TF	400 F	410 TF	
	340 m ep	355 m	370 m	385 m
δ O - M - O	320 f	330 m ep	345 f ep	365 m
		325 m	340 m	
		322 m	325 f ep	320 f
		315 f		
ν A O	300 F	290 m	300 F	
	280 m	280 f	260 F	250 m**
			240 F	

* ν *en* cm^{-1}.

** *vibration du réseau 190 f 175 m 140 m 90 m.*

3.2) - Domaine des déformations angulaires.

3.2.1) - Cas des métallochromates et des chromates de structure α.

Quatre absorptions, éventuellement dédoublées, apparaissent dans la région 450-350 cm^{-1} (tableau IV). Par comparaison avec les vibrations de l'ion libre (76) et du sulfate de Nickel (fig. IV), nous attribuons les trois bandes de plus haute fréquence aux composantes de la vibration ν_4 et la dernière à la vibration ν_2 dont nous n'observons pas l'éclatement.

3.2.2) - Cas du métallomolybdate.

Les spectres montrent de même quatre groupes de bandes. L'inversion de l'ordre des fréquences des vibrations ν_4-ν_2, par rapport à celui qui existe dans les anions SO_4^{2-} et CrO_4^{2-}, a déjà été observée pour l'ion MoO_4^{2-} libre (76) ; on en déduit donc l'attribution du tableau IV.

3.2.3) - Cas des molybdates et des chromates de structure A.

L'existence de deux types de tétraèdres (tableau I) rend compte du plus grand nombre de bandes dans la région considérée (tableau VI). On observe une bande intense au-dessus de 400 cm^{-1}. Elle est suffisamment proche de celle obtenue dans l'ion peu perturbé (fig. II) pour qu'elle ne puisse pas être attribuée à l'une des vibrations A-O. Son intensité suggère un couplage avec la vibration de fréquence 720 cm^{-1}.

.../...

3.2.4) - Cas des molybdates de structure B.

De façon analogue, il existe un grand nombre de bandes dans ce domaine (tableau VII). Deux bandes relativement fortes apparaissent au-dessus de 400 cm^{-1}. Comme dans le cas précédent, nous pensons qu'elles proviennent d'un couplage des vibrations de déformation avec celles du massif 700-600 cm^{-1}.

3.3) - Domaines de vibrations du cation divalent.

En dessous de 350 cm^{-1}, le spectre de Mg Cr O_4 α présente deux bandes fortes à 340 et 330 cm^{-1} que l'on retrouve à 355-310 cm^{-1} dans Mg Cr O_4 A. Nous les attribuons à des vibrations ν Mg-O. Pour les métaux de transition, de masse plus grande, ces bandes apparaissent à 250 cm^{-1} pour les sels de Mn, à 290 cm^{-1} pour les sels de Cobalt et de Nickel et à 260 cm^{-1} pour ceux de Zinc. Ces fréquences sont d'un ordre de grandeur attendu pour de telles vibrations (77).

Les sels de cuivre donnent naissance à une bande forte supplémentaire vers 480 cm^{-1}. On sait que, dans ces composés, l'octaèdre de coordination de Cu est fortement déformé par l'effet JHAN-TELLER. Nous pensons que cette bande provient des liaisons Cu-O les plus courtes.

4) - Calcul approché de quelques constances de force.

En négligeant les interactions entre les vibrations de valence et les vibrations de déformation angulaire et en considérant les ions comme parfaitement tétraédriques, les équations issues de la résolution du déter-

.../...

minant séculaire s'écrivent (68) :

$$\nu_1^2\ (A_1) = \frac{10^7}{5,889}\ \left[\mu_o\ (k + 3\ k')\right]$$

$$\nu_3^2\ (T_2) = \frac{10^7}{5,889}\ \left[\mu_o + \frac{4}{3}\ \mu_B\ (k - k')\right]$$

k constante de force de la liaison B^{VI}-O (mdyne/Å).

k' constante d'interaction liaison-liaison (mdyne/Å).

ν_1 fréquence en cm^{-1} de la composante $\nu_1\ (A_1)$.

ν_3 fréquence moyenne en cm^{-1} des trois composantes $\nu_3\ (T_2)$.

μ_o, μ_B inverse de la masse des atomes d'Oxygène, des atomes B^{VI}.

Les résultats sont rapportés sur le tableau VIII. Nous y avons joint les constantes de force des molybdates alcalino-terreux calculées d'après les données expérimentales de BROWN et AL (72).

Le déplacement relatif de la composante $\nu_1\ (A_1)$ de l'ion CrO_4^{2-} par rapport à la composante $\nu_3\ (T_2)$ entre les métallochromates et les chromates de structure α se traduit par une forte augmentation de la constante d'interaction liaison-liaison.

La comparaison des constantes de force des ions BO_4^{2-} en solution et dans les différentes structures montre que la nature de la liaison B-O est sensiblement identique. Or, dans le premier cas, les nombreux calculs (78-79) effectués ont montré que le caractère π de la liaison B-O est sensiblement équivalent au caractère σ. Dans les composé étudiés, les liaisons B-O ont donc un caractère de double liaison. D'aut

.../...

Tableau VIII

Constantes de forces moyennes.

Phases	k*	k'*	Phases	k	k'	Phases	k	k'
(K, Mn, Cr)	5,54	0,47	(Na, Zn, Cr)	5,57	0,44	Ca Mo O_4	5,65	0,57
(NH_4, Mn, Cr)	5,62	0,45	(K, Zn, Cr)	5,72	0,52	Sr Mo O_4	5,64	0,54
(Na, Co, Cr)	5,49	0,43	(K, Cd, Cr)	5,55	0,52	Ba Mo O_4	5,62	0,62
(K, Co, Cr)	5,60	0,48	(Rb, Cd, Cr)	5,58	0,53	Mg Mo O_4 A	6,40	0,90
(NH_4, Co, Cr)	5,56	0,50	(Cs, Cd, Cr)	5,56	0,51	Mn Mo O_4 A	6,20	0,80
(Na, Cu, Cr)	5,30	0,40	(NH_4, Cd, Cr)	5,59	0,51	Ni Mo O_4 B	5,30	1,00
(K, Cu, Cr)	5,58	0,39	(K, Co, Mo)	6,00	0,66	Co S O_4 α	7,70	0,50
						Co S O_4 β	7,50	0,70
Mg Cr O_4 α	6,08	0,84	Cu Cr O_4 α	5,63	0,81	Mo O_4^{2-} **	5,67	0,32
Co Cr O_4 α	5,60	0,79	Zn Cr O_4 α	5,83	0,82	Cr O_4^{2-}	5,60	0,39
Ni Cr O_4 α	5,62	0,81	Cd Cr O_4 α	5,81	0,73	SO_4^{2-}	7,40	0,60

* k : *constante de force ; k' : constante d'interaction liaison - liaison (en mdyne/Å)*

** *ions en solution aqueuse.*

part (tableau VIII), la transition $\alpha \rightarrow \beta$ des sulfates ne modifie pratiquement pas la liaison S-O ; par contre, dans le cas de la transition $B \rightarrow A$, on observe une augmentation de la constante de force k_{B-O}, ce qui implique (80) une répartition différente des densités électroniques entre les atomes

Enfin, dans le cas des sels anhydres, une légère augmentation des constantes de force par rapport à l'ion libre peut être observée ; elle est probablement due à l'interaction de la liaison A-O (non totalement ionique) avec la liaison B-O.

5) - Conclusion.

Grâce au nombre important de résultats expérimentaux obtenus, nous avons pu attribuer les modes de vibration de valence des groupements BO_4^{2-} des chromates et des molybdates de la série magnésienne. Nous avons ainsi pu calculer, de façon approchée, les constantes de force des liaisons B-O et montrer que :

- la coordination du cation B^{VI} est, dans tous les cas, tétraédrique ;

- la liaison B^{VI}-O a un caractère de double liaison ;

- la transition polymorphique $B \rightarrow A$ des molybdates entraîne une augmentation des constantes de force, donc de la densité électronique des liaisons Mo-O. Par contre, les transitions $\alpha \rightarrow \beta$ des sulfates magnésienne perturbent pas le groupement BO_4^{2-}.

Enfin, l'ensemble de cette étude montre qu'il existe une forte interaction entre le cation A^{II} et le groupement BO_4^{2-} que nous allons chercher et préciser dans le chapitre suivant.

.../...

CHAPITRE III C

Etude thermodynamique et électronique du polymorphisme des composés du type $A^{II} B^{VI} O_4$.

L'ensemble des résultats antérieurs des études des transformations polymorphiques des composés du type $A^{II} B^{VI} O_4$ a montré (cf. introduction, partie C) qualitativement que les caractéristiques thermodynamiques de ces transitions dépendent pour un même anion complexe $(BO_4)^{2-}$ de la nature du cation divalent. Or, celui-ci peut intervenir de deux façons différentes sur la réaction :

a/ - par l'intermédiaire du champ cristallin. Déjà, H. KASPER (84), P. COURTINE et J.C. DAUMAS (84 bis) ont établi dans le cas des molybdates une relation entre l'énergie de transition et l'énergie de stabilisation due au champ cristallin ;

b/ - par l'intermédiaire d'interactions magnétiques (7).

L'énergie mise en jeu est beaucoup plus importante dans le premier cas que dans le second. C'est pourquoi nous commencerons par l'étude thermodynamique de ces transitions, elle permettra une première sélection entre ces deux hypothèses.

1) - Etude thermodynamique des transitions polymorphiques étudiées.

Seules les transitions $B \rightleftarrows A$ des molybdates rapides et réversibles mettent en jeu une énergie suffisante pour être mesurée. Les autres,

.../...

lentes et irréversibles, ont une énergie trop faible pour être mesurée avec une précision convenable. Nous l'avons cependant estimée, à titre d'exemple, pour la réaction Co SO_4 α → Co SO_4 β avec une semi-micro analyseur thermique différentiel B.D.L. sous PN_2 = 1 At (tableau I).

Avant d'analyser les résultats obtenus, nous présenterons les techniques expérimentales.

1.1) - Techniques expérimentales et mesures.

Les molybdates sont préparés selon la méthode déjà décrite (chapitre IV B, § 2.2). Ils sont ensuite conditionnés dans une ampoule de quartz scellée sous vide. Préalablement aux mesures, ils reçoivent un prétraitement d'une demi-heure à 1000°C et d'une trempe rapide, prolongée 12 heures, à la température de l'azote liquide. Les molybdates de Fe^{+2} et Co^{+2} réagissent légèrement avec la silice et ne permettent qu'un petit nombre de cycles. Remarquons, en outre, que l'énergie de transition du molybdate de Fer est très sensible à la présence de traces de Fe^{+3}.

Les enthalpies de transition ont été mesurées avec un microcalorimètre CALVET transformé en enthalphiemètre différentiel. Le tableau I présente les conditions expérimentales et les résultats moyens obtenus à partir d'une dizaine de mesures.

1.2) Conclusion.

Les résultats expérimentaux (tableau I) confirment le signe positif des enthalpies des transformations polymorphiques étudiées.

.../...

Ils montrent aussi que les transitions du type $\alpha \rightarrow \beta$ mettent en jeu une énergie cinq fois plus faible que celles du type $A \rightleftarrows B$. Enfin, on peut observer que, dans le cas des molybdates de Fe, Co et Ni, l'énergie de transition croît du Fe au Ni. Or, dans ce cas, elle est la somme de deux termes (81-82) :

$$\Delta = \Delta R + \Delta E$$

ΔR est l'énergie due à la dilatation du réseau,

ΔE est l'énergie due à la modification du champ cristallin autour du cation A^{II}.

Dans le but de calculer le terme ΔE, nous allons analyser les spectres des transitions électroniques des sulfates, séléniates, chromates et molybdates de Co et Ni.

2) - Etude des spectres des transitions electroniques de certains composés du type $A^{II}B^{VI}O_4$.

Nous avons analysé les spectres U.V.-visible, obtenus en réflexion diffuse, des sulfates, séléniates, chromates et molybdates de Co^{+2} et de Ni^{+2}. Dans une étude antérieure, H. KASPER (84) a présenté les spectres des molybdates et tungstates de Co^{+2} et Ni^{+2}.

2.1) - Généralités.

Les spectres présentent une grande complexité due à la faible symétrie du cristal et à la présence de deux sites cristallographiques pour le cation divalent dans les sels de structures A ou B. L'attribution de leur spectre a été réalisée par comparaison avec celui de l'ion

.../...

Tableau I

Energie de transition polymorphique de quelques composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$.

	Vitesse de montée en température	Température en °C	Sensibilité J/sec/mn	ΔH_{Kj}	ΔH_{Kcal}
Fe Mo O_4 A → B	9°C/h	340	$0,675\ 10^{-4}$	+ 2,5 ($\pm$ 0,4)	+ 0,6 ($\pm$ 0,1)
Co Mo O_4 A → B	9°C/h	430	$0,703\ 10^{-4}$	+ 4,3 ($\pm$ 0,4)	+ 1,1 ($\pm$ 0,1)
Ni Mo O_4 A → B	5°C/h	645	$1,619\ 10^{-4}$	+ 8,75 ($\pm$ 0,24)	+ 2,09 ($\pm$ 0,06)
Co SO_4 α → β	200°C/h	590			+ 0,2*

* *estimée.*

divalent en solution aqueuse (symétrie Oh). Seules les bandes permises de spin ont pu être attribuées avec précision ; elles seront utilisées dans les calculs ultérieurs.

Méthode de calcul : seuls les paramètres 10 Dq du champ cristallin et B de répulsion interélectronique ont été déterminés. La résolution de l'équation séculaire dans l'approximation Oh fournit les résultats suivants (83) :

Cas des sels de Ni :

$\nu_1\ A_{2g} \rightarrow T_{2g}$ $\qquad \nu_1 = 10\ Dq$

$\nu_2\ A_{2g} \rightarrow T_{1g}\ (F)$ $\qquad \nu_2 = 7{,}5\ B + 15\ Dq - \frac{1}{2}\ (225\ B^2 + 100\ Dq^2 - 180\ DqB)^{1/2}$

$\nu_3\ A_{2g} \rightarrow T_{1g}\ (P)$ $\qquad \nu_3 = 7{,}5\ B + 15\ Dq + \frac{1}{2}\ (225\ B^2 + 100\ D_q^2 - 180\ DqB)^{1/2}$

Cas des sels de Co :

$\nu_1\ T_{1g} \rightarrow T_{2g}$ $\qquad \nu_1 = 15\ Dq - 7{,}5\ B - \frac{1}{2}\ (225\ B^2 + 100\ Dq^2 + 180\ DqB)^{1/2}$

$\nu_2\ T_{1g} \rightarrow A_{2g}$ $\qquad \nu_2 = 15\ Dq - 7{,}5\ B + \frac{1}{2}\ (225\ B^2 + 100\ Dq^2 + 180\ DqB)^{1/2}$

$\nu_3\ T_{1g} \rightarrow T_{1g}\ (P)$ $\qquad \nu_3 = (1125\ B^2 + 100\ Dq^2 + 180\ DqB)^{1/2}$

Dans ce dernier cas, la transition A_2, de faible intensité (87), n'a pas été observée. Ces équations ont été résolues graphiquement (83).

2.2) - Résultats expérimentaux.

Les tableaux II et III présentent la position et l'attribution des bandes d'absorption des sels étudiés. La première bande du côté de l'infrarouge des molybdates de structure A n'a pu être attribuée. D'autre

.../...

Tableau II

Spectre U.V. - Visible des composés Ni BO_4.

		Ni SO_4 α	(K, Ni, Cr)	Ni Cr O_4	Ni Mo O_4 A	Ni Mo O_4 B	Ni WO_4 *
ν_1	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	7 550 TF	8 000 F	7 700 F	7 150 F 7 630 TF	7 350 TF 8 500 TF	7 300
ν_2	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	12 900 F	13 300 m		12 550 F 13 800 F	12 900 F 14 000 F	
	$^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$	14 800 ep 18 700 f ep			17 400 f	17 100 F	(13 600)
	$^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{1g}$	21 000 f			20 400 f ep	21 000 f ep	(19 500)
ν_3	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	23 500 TF	25 000 F		23 500 TF	23 500 f	22 100
	transfert de charge				35 000 F	26 600 F 26 400 TF	

* *Mesure de H. KASPER (84)*

** ν *en* cm^{-1}.

Tableau III

Spectres U.V. - Visible des composés Co BO_4.

		Co SO_4 α	Co SO_4 β	Co SeO_4 α	Co MoO_4 B	Co MoO_4 A
ν_1	$^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	7 580 TF 6 850 TF	7 820 TF 6 750 TF	7 400 F 6 800 F	7 150 TF	7 500 F* 6 800 TF
	$^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ $^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ $^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$	14 100 m	13 500 m		9 500 tf 14 300 f	9 300 tf 14 300 m
ν_3	$^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	17 500 F	17 400 F	17 500 F	17 250 TF	17 400 TF
	$^4T_{1g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ $^4T_{1g} \rightarrow {}^2A_{2g}$	19 600 TF 20 400 TF 21 800 f ep	19 200 TF 20 800 F 21 800 f	19 600 TF 20 800 F 21 500 f	19 200 F	18 700 F 20 000 F
	Transfert de charge				26 700 TF 30 800 TF 36 400 TF	30 800 TF 36 400 TF

* *Non observée par H. KASPER (84).*

part, les molybdates de structure B présentent dans le domaine des transferts de charge une bande supplémentaire située à 26 000 cm^{-1} et qui pourrait être attribuée aux liaisons Mo-O longues (80).

On peut observer (tableau IV) que les paramètres Dq et B sont sensiblement du même ordre de grandeur dans ces composés, avec une légère diminution dans le cas des tungstates.

Enfin, β est une mesure de l'évolution de la liaison ionique vers la liaison covalente. On observe qu'il est de 0,8 pour les sels de Ni et 0,7 pour les sels de Cobalt ; donc, la liaison A-O n'est pas purement ionique, mais présente un pourcentage covalent important que nous avions déjà mis en évidence à partir des calculs des constantes de force des liaisons B-O dans ces différents sels.

3) - Interprétation.

3.1) - Généralités.

Les niveaux d'énergie électronique d'un ion situé dans un champ cristallin moyen ou faible (cas des composés $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$) sont le résultat net de trois interactions énergétiques (81-82) :

1/ - Le champ cristallin qui, dans notre étude, a une symétrie octaédrique, lève la dégénérescence des cinq orbitales d de l'ion libre en deux niveaux, l'un e_g doublement dégénéré et l'autre t_{2g} triplement dégénéré (fig. I). L'écart énergétique entre ces deux niveaux est mesuré par le

.../...

Tableau IV

Caractéristiques électroniques des composés du type $A^{II} B^{VI} O_4$.

	$Ni SO_4$-α	(K, Ni, Cr)	($Ni Cr O_4$)	$Ni Mo O_4$-B	$Ni Mo O_4$-A	Ni WO *	$Ni^{+2} (H_2O)_6$	Ni O/MgO (81)	
B cm^{-1}	840			835	885	820	910	860	
D_q cm^{-1}	750	800	770	810	760	730	865	860	
$\beta = \frac{B}{Bo}$ **	0,81			0,80	0,85	0,79	0,87	0,81	
μ_{exp} B.M.	3,82 (85)		3,58 (86)	3,35 (88)		3,46 (88)	3,1 (88)		
μ_{th} B.M.	3,20			3,18		3,23	3,20		
	Co SO_4 α	Co SO_4 β	Co $Se O_4$ α	Co $Cr O_4$	Co $Mo O_4$ B	Co $Mo O_4$ A	Co WO_4 *	$Co^{++} (H_2O)_6$	Co O/MgO (81)
B cm^{-1}	750	740	750		735	790	780	990	813
D_q cm^{-1}	825	830	810	800	815	790	745	920	960
$\beta = \frac{B}{Bo}$ **	0,67	0,66	0,67		0,66	0,70	0,70	0,89	0,73
μ_{exp} B.M.	5,20 (85)			5,22 (86)	5,20 (88)	4,70 (87)	5,55 (88)		

* *Calcul à partir des valeurs de H. KASPER.*

** *Bo = 1 080 cm^{-1} pour Ni^{+2} et 1 120 cm^{-1} pour Co^{+2} (84).*

paramètre appelé Δ ou 10 Dq du champ cristallin. En vertu de la loi du centre de gravité, lorsque les cinq orbitales sont identiquement chargées, l'énergie du système est égale à celle du système dégénéré.

2/ - La répulsion interélectronique mesurée par le paramètre B ;

3/ - le couplage spin-orbite mesuré par le paramètre λ. Nous avons la relation en énergie pour les ions Co^{+2} et Ni^{+2} (§ 2.2) :

$10\ Dq < 10\ B < 30\ \lambda$

La différence d'énergie entre l'ion libre et l'ion situé dans le champ cristallin est appelée "énergie de stabilisation " Es. Compte tenu de la relation précédente, seul le paramètre 10 Dq sera considéré en première analyse.

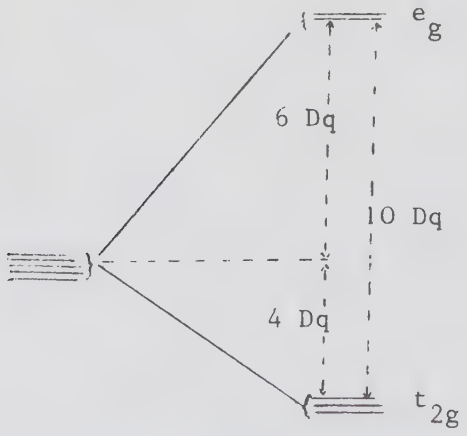


Figure I

Eclatement des cinq orbitales
d'un ion dans un champ octaédrique.

.../...

Dans le cas des transitions étudiées, l'éloigement relatif des ions O^{2-} du cation A^{II} a pour effet de diminuer le paramètre du champ cristallin. Dans le cas des sels en d^0, d^5 et d^{10}, le champ cristallin est sans effet (fig. I). Par contre, dans le cas des ions en d^6, d^7 et d^8, le niveau le plus bas t_{2g} se charge progressivent et la transition provoque une modification de "l'énergie de stabilisation" ΔE_s qui a pour expression selon la nature du cation A^{II} (81-82 et fig. I et II) :

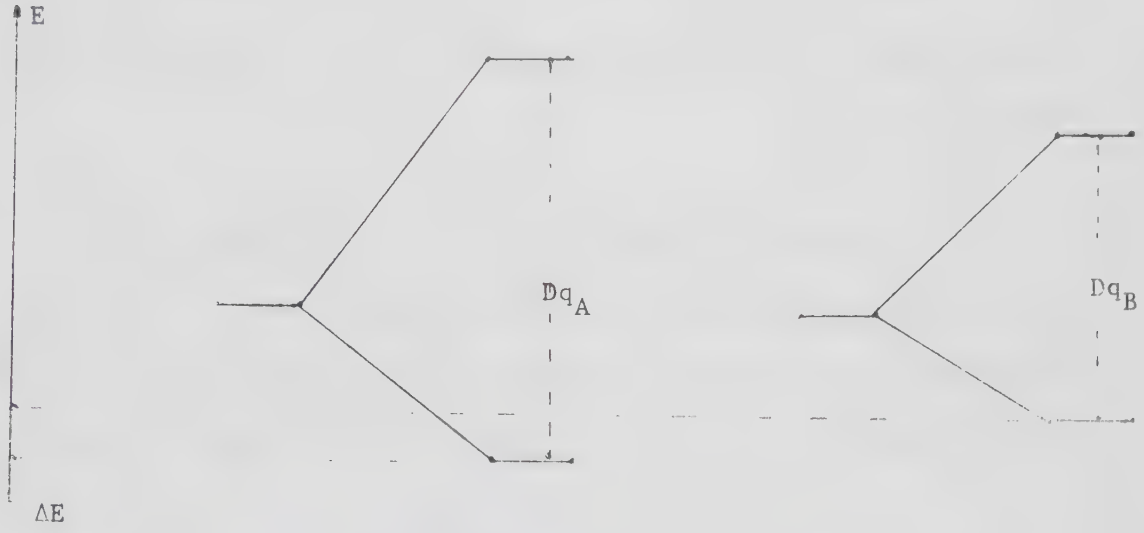


Figure II

Effet de la diminution du paramètre 10 Dq
sur "l'énergie de stabilisation".

(Fe^{+2}) $\Delta E_s = 2/5\ (10\ Dq_A - 10\ Dq_B)$ (1)

(Co^{+2}) $\Delta E_s = 4/5\ (10\ Dq_A - 10\ Dq_B)$ (2)

(Ni^{+2}) $\Delta E_s = 6/5\ (10\ Dq_A - 10\ Dq_B)$ (3)

Donc, à une modification du paramètre du champ cristallin du même ordre de grandeur correspond une stabilisation croissante de la forme cristalline de plus petit volume dans le sens : sels de Fe^{+2} à Ni^{+2}.

.../...

3.2) - Influence du champ cristallin sur les transitions polymorphiques.

Le tableau V montre une faible modification du paramètre du champ cristallin entre les variétés α et β d'un même composé. Dans le cas de ces transitions, la stabilisation, due au champ cristallin, de la variété du plus petit volume est faible.

Par contre, dans le cas des molybdates, on observe une diminution importante du paramètre du champ cristallin entre la variétés B et A.

A partir de l'équation du § 3.1, la modification ΔE_s de l'énergie de stabilisation dans ces transitions peut être calculée (tableau V). Dans le cas du molybdate de Fe, la modification ΔEs entre les deux variétés est très faible et de l'ordre de grandeur de l'erreur.

Tableau V

Comparaison de la modification
de l'énergie de stabilisation et de l'enthalpie
au cours des transitions polymorphiques des molybdates.

	ΔE_s (Kcal)	ΔH (Kcal)
$NiMoO_4$ B → A	1,6	2,06
$CoMoO_4$ B → A	0,5	1,10
$FeMoO_4$ B → A	∿ 0	0,6
$CoSO_4$ α → β	∿ 0	0,3

.../...

Le tableau V montre qu'au cours des transitions B → A la participation du réseau à l'enthalpie totale de transition est de l'ordre de 0,6 Kcal/mole.

La diminution relative des constantes de force des liaisons B-O des molybdates entre les structures A et B montre (80) une diminution relative des densités électroniques des liaisons B-O dans ce dernier cas ; autrement dit, la densité électronique portée par les atomes d'oxygène dans la structure B sera plus grande que celle portée par les atomes d'oxygène dans la structure A ; donc, la force du champ cristallin sera plus grande en structure B qu'en structure A. Ceci explique l'influence prépondérante du champ cristallin dans les transitions B $\overleftarrow{\rightarrow}$ A. Par contre, la transition $\alpha \rightarrow \beta$ ne fait intervenir qu'une rotation d'un tétraèdre sur deux ; dans ce cas, les densités électroniques portées par les atomes d'oxygène sont sensiblement constantes entre les deux structures et on observe un faible effet du champ cristallin sur ces transitions. La stabilisation de la forme de plus faible volume des sels de Ni, dans ce type de transition, doit faire intervenir une stabilisation d'une autre nature, très probablement magnétique. Or, l'ensemble de ces composés présente un moment magnétique expérimental très différent du moment magnétique théorique. Nous avons cherché à mesurer la participation du champ cristallin au moment magnétique effectif.

3.4) - Participation du champ cristallin au moment magnétique effectif.

Nous avons calculé le moment magnétique des sels de Ni^{+2} en tenant compte de l'effet du champ cristallin (tableau IV). Dans ce cas,

.../...

le terme fondamental est A_{2g} et, en négligeant les effets du second ordre, le moment magnétique a pour formule (82, 83) :

$$\mu_{eff} = \mu^{ss}_{eff} \left(1 - \frac{4\lambda}{10\ Dq}\right)$$

avec μ^{ss}_{eff} = moment magnétique dû au spin seul

= 2,83 M.B.

λ est le paramètre de couplage spin-orbite. En première approximation, nous avons pris $\lambda = \beta\ \lambda_o$ (89). Les résultats (tableau IV) montrent que la correction apportée améliore de 0,4 MB le moment magnétique théorique. Mais, ce calcul ne permet pas de rendre compte des variations relatives du moment magnétique entre les différentes structures (85, 86, 88).

Il semble que la participation covalente de la liaison A-O intervienne aussi directement (86) sur le moment magnétique et pas seulement par l'intermédiaire du paramètre de couplage spin-orbite λ. On peut, en outre, observer que l'écart entre les moments magnétiques calculés et mesurés est plus important lorsque le composé présente des chaînes $(A\ O)_6$.

.../...

4) - Conclusion.

Au cours de cette étude nous avons montré que l'enthalpie des transitions $B \rightleftarrows A$ des molybdates de Fe, Co, Ni est cinq fois plus grande que celle des transitions $\alpha \rightarrow \beta$ des sulfates correspondants.

Nous avons analysé les spectres des transitions électroniques, obtenus en spectrographie U.V. - visible en réflection diffuse, des sulfates, séléniates, chromates et molybdates de Co et Ni. A partir de ces résultats nous avons calculé le paramètre 10 Dq du champ cristallin et le paramètre B de répulsion interélectronique. Ces résultats ont montré que :

- la liaison A - O de ces phases n'est pas purement ionique, mais présente un pourcentage covalent important ;

- le champ cristallin joue un rôle déterminant dans les transitions $B \rightleftarrows A$ des molybdates.

Dans le cas des autres transitions, la stabilisation de la forme de plus faible volume est probablement d'origine magnétique.

D - CONTRIBUTION A L'INTERPRETATION DES PROPRIETES CATALYTIQUES DU MOLYBDATE DE COBALT.

Le molybdate de Cobalt est un catalyseur de deshydrogénation oxydante du butane en butène et butadiène. En le situant dans le cadre général des oxydes et oxysels catalyseurs d'oxydation, nous analyserons les données bibliographiques dans le but de préciser l'intervention éventuelle du solide à l'acte catalytique. Nous tenterons ensuite d'appliquer à $Co\ Mo\ O_4$ les diverses hypothèses avancées.

1) - Etude bibliographique.

Parmi les catalyseurs d'oxydation, nous n'étudierons pas les oxydes à liaison ionique dont l'activité est généralement reliée (90) aux entités oxygénées adsorbées à la surface du solide.

Dans le cas des catalyseurs oxydes covalents et oxysels tels $V_2\ O_5$, $V_2\ O_5$ - $Mo\ O_3$, V_2O_5 - $Ti\ O_2$ - $Mo\ O_3$, $Co\ Mo\ O_4$, un certain nombre d'études récentes (91-99) tentent d'établir des corrélations entre la "réductibilité" du solide et ses propriétés catalytiques.

De ces travaux, deux aspects peuvent être dégagés :

.../...

1.1) - Spécificité et entité chimique des solides catalyseurs.

L'activité et la sélectivité d'un catalyseur sont liés à sa composition chimique : J.C. DAUMAS (25) a montré que, parmi les éléments du binaire Co O - Mo O_3, la conversion est maximum pour le rapport Co/Mo = 1. De même, pour le molybdate de Bi, l'activité maximum, dans la réaction de déshydrogénation oxydante du butène, est obtenue pour une composition de 65 % en Mo O_3 (91) ; les mêmes observations peuvent être faites pour des oxydes mixtes ($V_2 O_5$ - 33 % Mo O_3, $V_2 O_5$ - Ti O_2) (97).

Dans le cas général, le catalyseur ne contient qu'une seule phase (97). Celle-ci ne présente une activité intéressante industriellement qu'à une température optimum (500°C pour Co Mo O_4 (25)) et pour une réaction donnée. Ces observations suggèrent que le solide participe de façon spécifique à la réaction catalytique.

1.2) - Mécanisme de la participation du solide à l'acte catalytique.

Une première interprétation de l'activité catalytique des oxydes covalents ou des oxysels fait intervenir un mécanisme "rédox" du solide (25, 91-93, 97-99, 106) selon deux réactions :

Réactif + catalyseur → réactif oxydé + catalyseur réduit (a),

Catalyseur réduit + O_2 (gaz) → catalyseur oxydé (b).

Les études de la cinétique de ces réactions ont montré que, dans les conditions de la catalyse, la réaction (b) est beaucoup plus rapide (10 à 30 fois) que la réaction (a) (25, 91, 92, 93).

.../...

Par la méthode de microanalyse pulsée, J.C. DAUMAS (25), BATIST et AL (91), J.M. PEACOCK (92) ont montré que la réaction d'oxydation existe en l'absence d'oxygène, en phase gazeuse, elle se réalise donc par l'intermédiaire des atomes d'Oxygène du solide. Dans ce cas, cependant, l'énergie d'activation de la réaction est plus importante.

Par la technique d'échange isotopique d'atomes d'Oxygène (94, 95), R.D. WRAGG et AL (99) et G.W. KEULKS (98) ont montré la présence dans les produits de l'oxydation du propène, catalysé par le molybdate de Bi, d'atomes d'Oxygène issus du solide. Cette présence ne peut être attribuée à des échanges isotopiques d'atomes d'Oxygène entre le réseau et la phase gazeuse, car cette réaction est trop lente. De plus, cette technique montre (96, 97) que, plus l'énergie de la liaison métal-oxygène est grande, plus la sélectivité est importante.

L'ensemble de ces résultats apporte un faisceau convergent de preuves de la participation du solide à l'acte catalytique par l'intermédiaire de son réseau d'atomes d'Oxygène.

Remarquons, en outre, que :

- Ph.A. BATIST (91) établit une corrélation entre la structure lamellaire du molybdate de Bismuth et ses propriétés catalytiques ;

- J.M. PEACOCK (93) fait intervenir différents degrés d'oxydation des cations de ce même sel dans l'acte catalytique ;

- Plus généralement, les auteurs tentent d'établir des corrélations entre les propriétés physico-chimiques des oxydes et oxysels et leurs propriétés catalytiques. Mais la complexité

.../...

des édifices moléculaires rendent ces interprétations difficiles. Aussi, nous tenterons d'appliquer les différentes hypothèses avancées au molybdate de Cobalt dont nous avons précisé un nombre important de propriétés.

Nous chercherons d'abord à préciser les conditions de participation du réseau d'atomes d'Oxygène à l'acte catalytique. Nous présenterons ensuite quelques corrélations entre les propriétés massiques et superficielles de ces oxysels.

2) - Mécanisme de la participation du réseau à l'acte catalytique.

L'hypothèse de la participation des atomes d'Oxygène du réseau à l'acte catalytique implique une oxydo-réduction du solide. Pour que le catalyseur conserve ses propriétés, trois conditions doivent être remplies :

1/ - le système oxydo-réducteur doit être unique et hautement réversible, ce qui nécessite un faible déplacement atomique de la forme oxydée à la forme réduite ;

2/ - le solide doit permettre la migration des atomes d'Oxygène du coeur du solide vers la surface. Les atomes d'Oxygène ne peuvent migrer que sous forme ionique (probablement O^{--}), ce qui implique une troisième condition :

3/ - Pour maintenir l'électroneutralité, en tout point du solide, les électrons doivent pouvoir migrer en sens inverse de celui des ions oxygène (Fig. I). Cette mobilité des charges rend compte du fait

Fig. 1

.../...

que l'oxygène peut ne pas intervenir directement dans l'acte catalytique et que l'oxydation du réactif peut se réaliser par transfert d'électrons du réactif vers le solide (en particulier, dans le cas de l'oxydation d'une paraffine en oléfine).

Nous allons à présent confronter ce modèle au cas de Co Mo O_4.

3) - Etude du molybdate de Cobalt catalyseur.

3.1) Rappel.

La réaction d'oxydation du butane en butène et butadiène, catalysée par Co Mo O_4, a lieu à 500°C (25). A cette température, la forme A est thermodynamiquement stable.

Nous avons montré, dans l'étude précédente, que la structure A est lamellaire selon la direction 201 avec la succession des plans atomiques O/Co/O/Mo/O... Le précurseur du catalyseur le plus actif est le métallomolybdate d'ammonium (NH_4, Co, Mo) (25). Lors de sa dégradation thermique, il favorise les plans 201 (fig. II), ce qui apporte une confirmation du rôle de ces plans dans la réactivité chimique de Co Mo O_4. Enfin, nous avons vu que le réseau d'atomes d'oxygène est de type compact lacunaire. Les Co^{+2} sont en site octaédrique ; les octaèdres sont réunis par groupe de quatre. La liaison Co-O est ionique avec un pourcentage covalent important ($\beta = 0,7$). Les tétraèdres Mo O_4^{2-} sont indépendants dans la structure ; les liaisons sont covalentes avec un caractère π sensiblement égal au caractère σ.

.../...

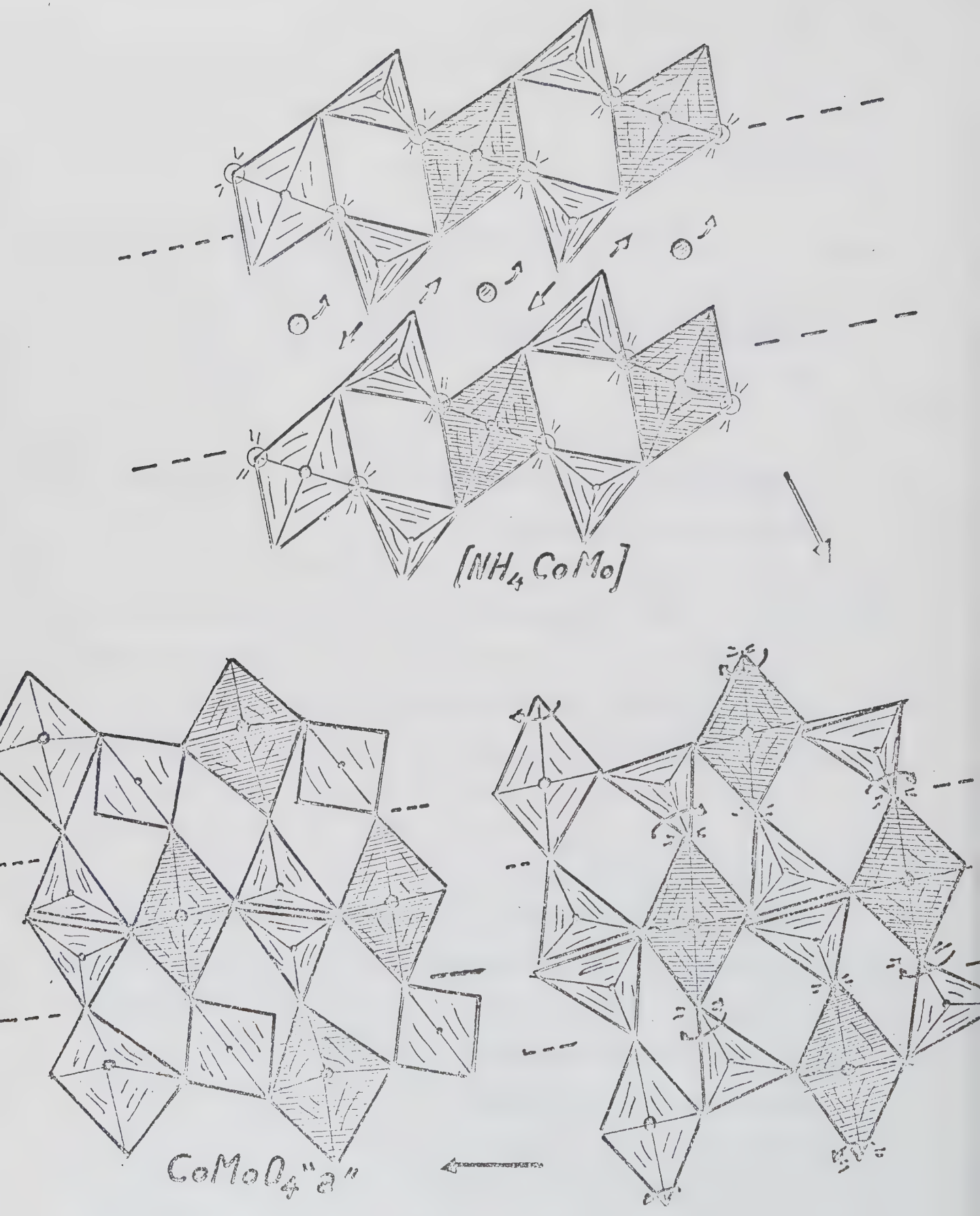


Fig. II

Schéma de la dégradation thermique de (NH_4, Co, Mo).

3.2) - Mécanisme de l'activité catalytique.

3.2.1) - Analyse de la phase réduite.

La réduction par l'hydrogène ou par un hydrocarbure du molybdate de Cobalt donne le molybdite de Cobalt, selon la réaction :

$3\ Co\ Mo\ O_4 + 3\ H_2 \rightarrow Co_2\ Mo_3\ O_8 + Co\ O + 3\ H_2O$ (c).

Le molybdite de Cobalt (104) cristallise dans une structure hexagonale qui comme $Co\ Mo\ O_4$ est lamellaire ; selon l'axe C, on observe la succession de plans ne contenant qu'une seule sorte d'atomes O/Co/O/Mo/O à des distances identiques à celles rencontrées dans le cas de la phase oxydée. Dans ces plans, les atomes d'Oxygène occupent un réseau de type compact, les cations divalents (fig. III) se répartissent en sites octaédriques et tétraédriques ; les atomes de Mo se groupent en molécules diamagnétiques $Mo_3\ O_{13}$ (fig. IV).

Si le molybdite est la forme réduite, thermodynamiquement stable, du molybdate de Cobalt, cette phase ne peut intervenir au niveau de l'acte catalytique, car elle implique une démixtion (réaction c) et un réarrangement important des atomes dans les plans réticulaires ; dans ce cas, sa réoxydation serait lente par rapport à la vitesse de la réaction catalytique. Aussi, est-il nécessaire de faire intervenir, au cours de celle-ci, une autre phase qui aurait un rapport Co/Mo égal à 1 et la même structure lamellaire. Or, si l'on supprime, selon une direction, une ligne lacunaire du réseau d'atomes d'Oxygène de $Co\ Mo\ O_4$ (fig. VI, chapitre I C), on obtient un composé de stoechiométrie $Co\ Mo\ O_3$ qui, bien évidemment, présente

.../...

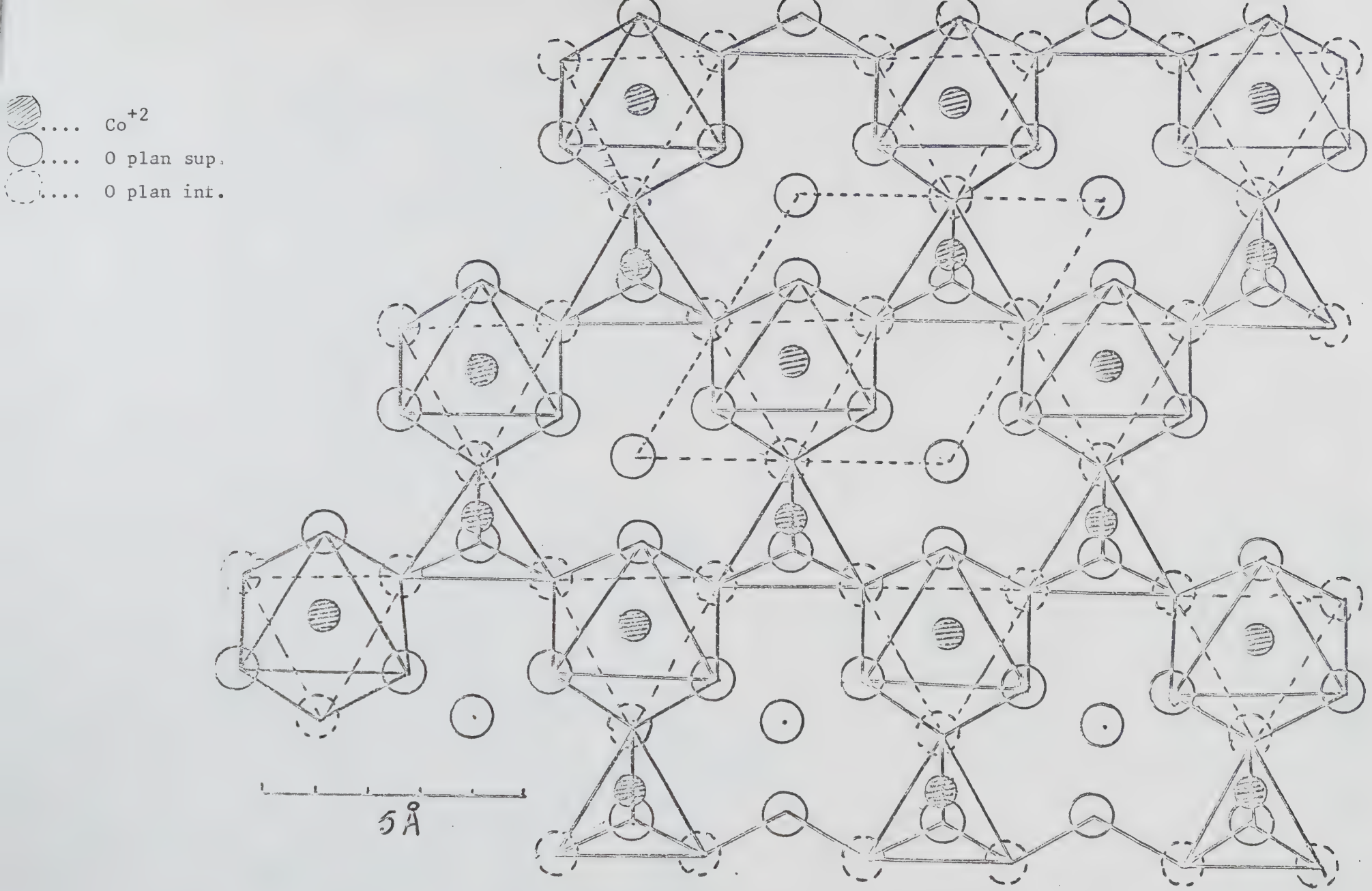


Fig. III

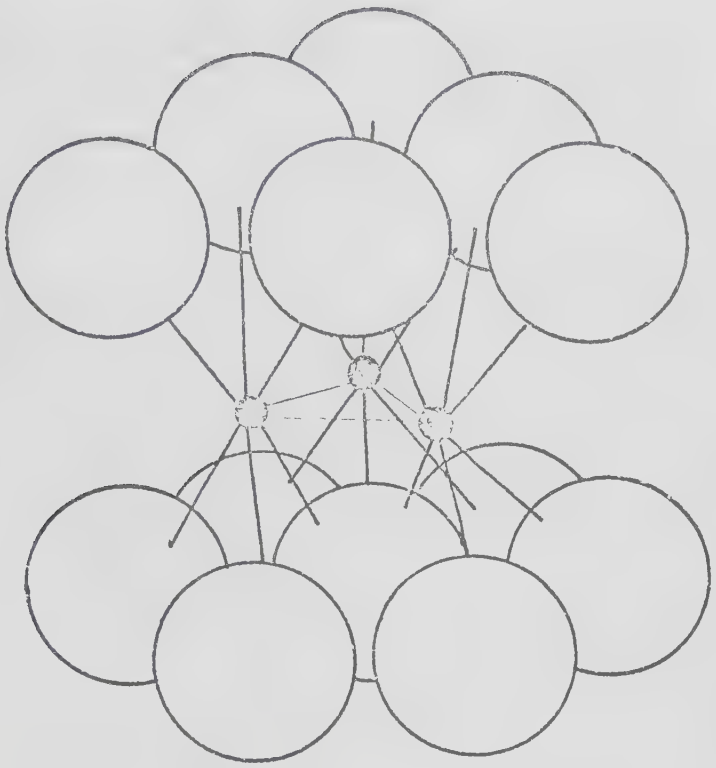


Fig. IV

Groupement $Mo_3 O_{13}$ dans $Co_2 Mo_3 O_8$.

la même structure lamellaire. Bien que cette phase n'ait jamais été isolée, nous postulons qu'elle est la forme réduite de $Co\ Mo\ O_4$ dans les conditions thermodynamiques de la catalyse. Elle est labile, au sens cinétique du terme, et évolue très rapidement, selon la nature de la phase gazeuse, soit vers le molybdate, soit vers le molybdite.

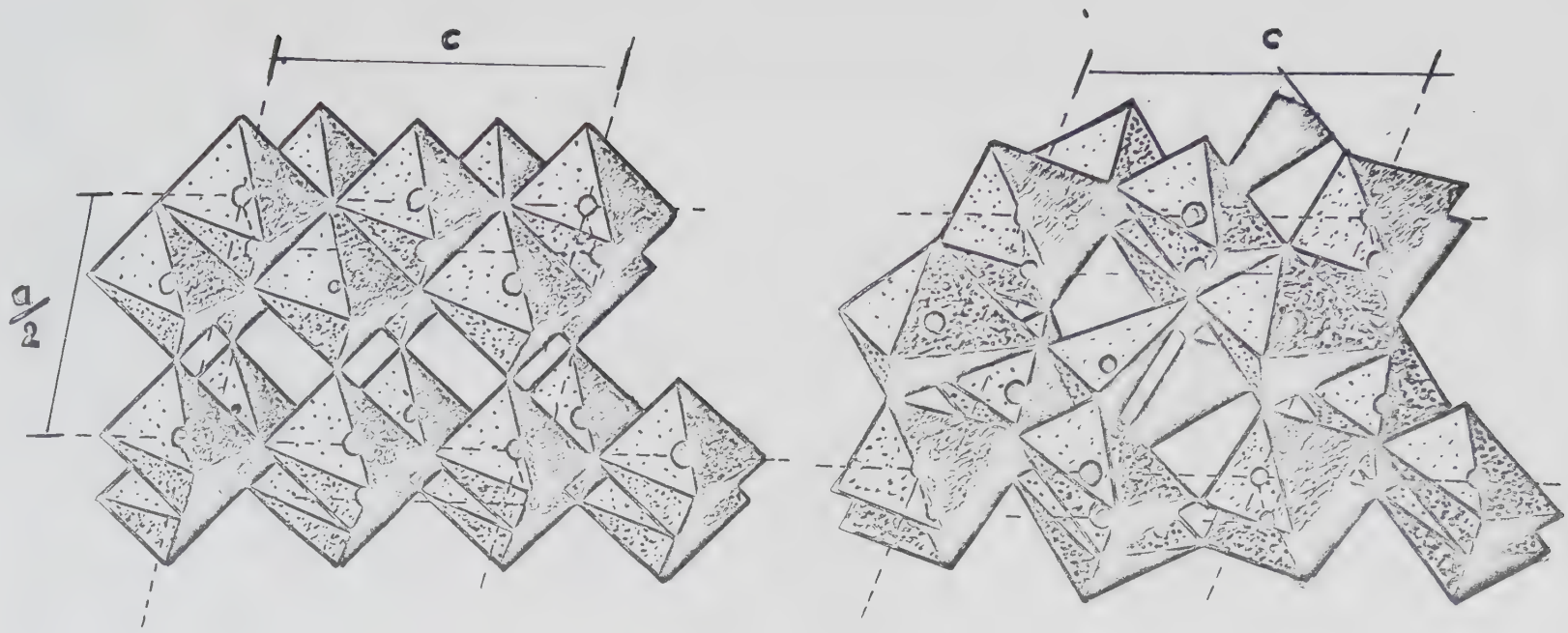
Il faut remarquer qu'au cours de la réaction catalytique, le solide n'est que très partiellement réduit à la surface et on peut concevoir aisément la formation de $Co\ Mo\ O_3$ par blocs à l'intérieur du réseau de la forme oxydée.

En résumé, le système oxydo-réducteur
$Co\ Mo\ O_4 \rightleftarrows Co\ Mo\ O_3 + \frac{1}{2} O_2$, correspond parfaitement à la première condition : il est unique, hautement reversible ; il ne fait intervenir qu'un faible déplacement atomique.

3.2.2) - Possibilité de diffusion des atomes d'oxygène.

La mobilité des atomes d'oxygène n'a pas été mesurée pour le molybdate de Co. Cependant, la figure V montre la présence de canaux, selon la direction 201, visibles tant dans la forme B que dans la forme A, qui sont susceptibles de permettre la diffusion des atomes d'oxygène.

.../...



A B

Fig. V

Co Mo O_4 forme A et B (4 - 6)

⊙ ..... Co

○ ..... Mo

3.2.1) - Possibilité de diffusion des électrons.

La migration des ions oxygène implique la migration d'électrons pour maintenir l'électroneutralité, en tout point, du solide. Les atomes ou groupes d'atomes sont situés dans les plans ZOY : les électrons ne peuvent donc migrer que perpendiculairement à ces plans, selon la direction OX ; deux mécanismes peuvent être proposés : un mécanisme par saut électronique (SMALL POLARON) (100, 101) et un mécanisme d'oxydo-réduction. Dans ce dernier cas, les électrons diffusent au travers des chaînes polyatomiques Co-O-Mo-O... selon les réactions :

Migration des charges *
Réduction du solide**
$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co^{0}$
$Co^{0} + Mo^{+6} \rightarrow Co^{+2} + Mo^{+4}$
Oxydation du solide***
$2\,Co^{+2} \rightarrow 2\,Co^{+3} + 2e^-$
$2\,Co^{+3} + Mo^{+4} \rightarrow 2\,Co^{+2} + Mo^{+6}$

* Le sens d'migration du Mo a été pris arbitrairement à + 6.
** Injection des électrons de l'extérieur vers l'intérieur du solide.
*** Ejection des électrons de l'intérieur vers l'extérieur du solide.

Par un tel mécanisme, la diffusion des charges serait lente et limitée à quelques groupes polyatomiques. L'autre mécanisme qui

.../...

fait intervenir la diffusion des charges par "saut électronique" semble mieux répondre aux conditions cinétiques de la catalyse (100, 101, 105). Dans de tels solides, l'électron est localisé, soit dans les orbitales moléculaires Mo O_4^{2-}, soit dans les couches internes des ions Co^{+2}. Une migration de charges fait intervenir une modification des degrés d'oxydation des différents cations. Dans tous les cas, le Cobalt reste globalement dans l'état Co^{+2} et c'est le Mo^{+6} qui est l'ion accepteur des charges. On peut donc concevoir une diffusion des charges par un saut d'un électron, soit d'un Mo à un autre Mo par l'intermédiaire d'une orbitale antiliante du Co^{+2}, soit d'un Co^{+2} à un autre Co^{+2} par l'intermédiaire d'une orbitale moléculaire (O-Mo-O) comme dans le cas de $Cu_x V_2 O_5$ β (101).

Faute d'arguments décisifs, il ne nous est pas possible de choisir entre les deux mécanismes proposés.

Bien qu'aucune étude n'ait analysé la semi-conductivité de Co Mo O_4 dans les conditions de la catalyse, la seule confirmation de notre hypothèse est la suivante :

ous observons que, si le Molybdène est l'accepteur de charges, la diffusion des électrons fait intervenir, quelle que soit l'hypothèse envisagée, l'état d'oxydation +3 du Cobalt. Or, parmi les molybdates des métaux de transition, seuls les molybdates de Fe à 300°C et Co à 500°C sont actifs en catalyse d'oxydation alors que ceux de Mg, Ni, Zn de structure proche ou identique ne le sont pas. Ceci est probablement dû à la difficulté ou à l'impossibilité du cation

.../...

divalent à passer de la valence +2 à la valence +3 et les charges ne peuvent donc migrer.

4) - Généralisation.

En prenant pour modèle Co Mo O_4, nous avons pu analyser comment le solide pouvait répondre à un mécanisme catalytique faisant intervenir la participation des atomes d'oxygène du réseau à l'acte catalytique. Un tel mécanisme est généralisable aux autres oxysels et oxydes covalents, tels les molybdates de Bi^{+3} et $V_2 O_5$. Dans les deux cas, la structure est lamellaire mais, contrairement au cas étudié, il n'existe pas de liaison entre deux plans lamellaires successifs (fig. VI) (91). Les charges circuleront donc à l'intérieur de ces plans, les ions oxygène perpendiculairement à ces plans. Dans le cas de $V_2 O_5$, c'est un mécanisme généralement proposé ; dans le cas du molybdate de Bi, la diffusion des ions oxygène fait intervenir la réaction : $Mo^{+5} + Bi^{+3} \rightarrow Bi^{+2} + Mo^{+6}$ (92).

En conclusion, pour rendre compte de l'activité catalytique du molybdate de Cobalt, nous avons été amenés à considérer que la réduction du solide pouvait faire intervenir un groupe d'atomes important et que l'oxydation et la réduction du solide peuvent se réaliser simultanément en deux points distincts de la surface et se "neutraliser" par échange d'atomes d'Oxygène et d'électrons. Nous avons montré, que dans cette hypothèse, le Mo^{+6} est le récepteur des charges, étroitement contrôlé par le Co^{+2}. Un tel mécanisme semble pouvoir être généralisé aux autres oxydes covalents et oxysels qui présentent des propriétés catalytiques analogues.

.../...

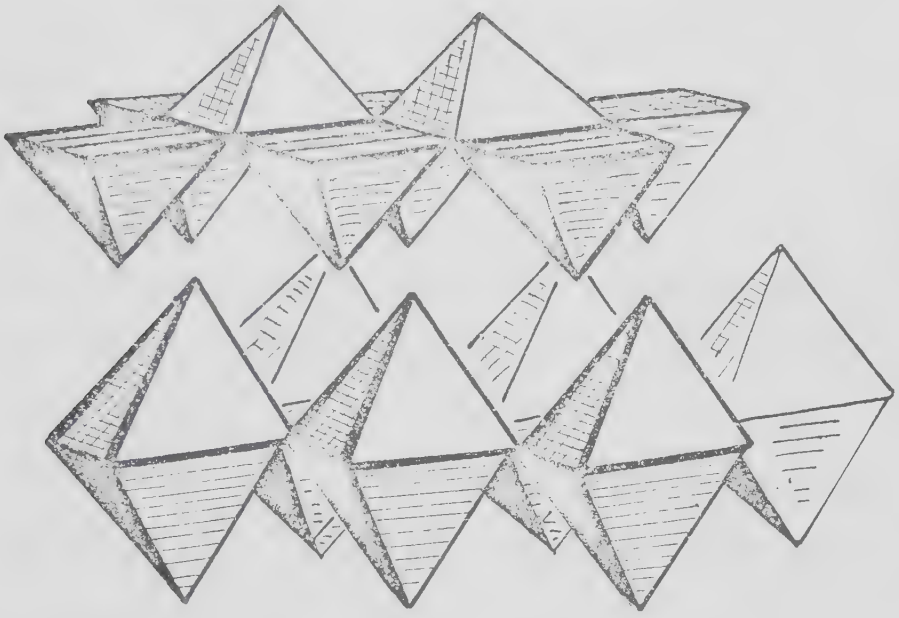


Fig. VI

Structure type Bi_2O_3 - MoO_3 type Kaolinite.

Cette première analyse, qui définit trois conditions pour qu'un solide présente une sélectivité intéressante sur le plan industriel dans une réaction catalytique, ne permet pas de montrer comment se réalise la réaction à la surface du solide.

5) - Propriétés superficielles et propriétés massiques des solides catalyseurs.

Si les propriétés superficielles d'un solide dépendent de ses propriétés massiques, elles sont cependant modifiées à la surface par les changements de coordination des ions, par la présence d'entités chimisorbées, etc... Aussi, l'extrapolation est délicate et nous ne pouvons, dans l'état actuel des connaissances, qu'établir des corrélations.

5.1) - Influence de la symétrie du cristal.

On observe que, pour les oxydes de réseaux ioniques de haute symétrie, l'activité catalytique est grande, mais que la sélectivité est faible. Inversement, les oxydes covalents et oxysels de faible symétrie cristalline présentent en général une faible activité avec une grande sélectivité. Dans ce cas, la faible symétrie des groupements polyatomiques de la surface réduit les possibilités d'empreinte du réactif et, par là, oriente plus spécifiquement la réaction.

5.2) - Influence de la nature des ions en présence.

Nous avons déjà observé que le Co^{+2} "contrôle" dans le cas du molybdate de Cobalt le degré d'oxydation du Molybdène. Il peut aussi jouer le rôle, par ses cases quantiques vides, d'accepteur de doublet

.../...

électronique du réactif. Nous avons, en outre, observé que les liaisons Mo-O ont un caractère de double liaison et, par là, lui confère une réactivité particulière.

En résumé, si la réactivité d'un solide dépend de son état de surface, ses propriétés superficielles sont liées à ses propriétés massiques.

6) - Conclusion.

Les études récentes relatives aux catalyseurs oxydes ou oxysels de déshydrogénation oxydante des paraffines et des oléfines ont apporté un faisceau convergent de preuves de la participation de l'oxygène du réseau à l'acte catalytique. A partir de cette hypothèse, trois conditions d'activité d'un catalyseur ont été définies :

- système oxydo-réducteur hautement réversible et unique,
- possibilité pour les atomes d'oxygène de migrer,
- possibilité de diffusion des charges.

.../...

E - CONCLUSION

Au cours de notre travail, nous avons cherché à établir quelques corrélations entre les propriétés massiques (structure cristalline, nature des liaisons) et la réactivité chimique du molybdate de Cobalt Co Mo O_4, catalyseur d'oxydation déshydrogénante du butane en butène et butadiène. Dans ce but, nous l'avons placé dans le cadre des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$ (A^{II} élément de la série magnésienne et $(BO_4)^{2-}$ l'ion sulfate, séléniate, chromate, molybdate et tungstate) et nous avons déterminé ses propriétés spécifiques par le jeu des diverses substitutions des cations et des anions.

Nous avons d'abord précisé les conditions de formation des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$ sous leurs différentes variétés polymorphiques. Dans ce cadre, nous avons isolé et caractérisé pour le molybdate de Cobalt et pour le chromate de Magnésium une nouvelle variété polymorphique de structure appelée A (monoclinique de groupe d'espace C2/m ou C^3_{2h}). L'extension de la méthode de synthèse du chromate de Magnésium en structure A aux autres chromates de la série a nécessité l'étude des produits obtenus par double décomposition entre un chromate alcalin et un sel soluble d'un métal de transition en milieu neutre ou acide. Nous avons ainsi isolé 17 phases parmi lesquelles six étaient complètement inconnues. Nous avons précisé leurs préparations et leur formule chimique.

.../...

Ils se décomposent en trois groupes :

- Les phases de type L qui sont des chromates doubles anhydres de formule $M^{I}_{2}\ A^{II}_{2}\ (Cr\ O_4)_3$ (M^{I} ion alcalin, A^{II} élément de transition) et qui appartiennent à la famille de la Langbéinite que nous avons étendue pour la première fois aux chromates. Ils cristallisent dans le système cubique de groupe d'espace P_{2_13} ou T^5.

- La phase de structure M de formule chimique $\left[NH_4,\ Zn_2\ (Cr\ O_4)_2\ OH,\ H_2O\right]$ isotype du molybdate correspondant et cristallisant dans le système rhomboédrique de groupe d'espace R $\bar{3}$ m.

- Les phases de structure N qui sont les plus répandues. Elles ont la même formule que la phase précédente, mais cristallisent dans le système monoclinique de groupe d'espace C2/m ou C^3_{2h}. Elles sont isotypes des métallomolybdates récemment étudiées par H. PEZERAT et d'un minéral, la Natrochalcite, de formule $\left[Na\ Cu_2\ (SO_4)_2\ OH,\ H_2O\right]$. A titre d'exemple, nous avons préparé un métalloséléniate $\left[Na\ Cu_2\ (Se\ O_4)_2 OH,\ H_2O\right]$ et nous avons ainsi montré que les phases de structure N s'inscrivent sur la grille tridimensionnelle de substitution : M^{I} = Na, K, Rb, C_s, NH_4 ; A^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et B^{VI} = S, Se, Cr, Mo, et forment une famille cristallochimique qui admet pour chef de file un minéral, la Natrochalcite.

Cette étude qui a permis de caractériser 17 phases cristallisées a été complétée par l'analyse du comportement thermique de ces différents sels et des méthodes de synthèse des composés du type $A^{II}\ B^{VI}\ O_4$ sous leurs diverses variétés allotropiques.

.../...

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons cherché une interprétation du polymorphisme de ces composés.

Nous avons d'abord présenté une description topochimique de ces transitions. Deux remarques nous y ont amené. Toutes ces structures présentent un réseau d'atomes d'oxygène de type compact ; les plans les plus denses de ces réseaux définissent une série de plans atomiques qui ne contiennent qu'une seule sorte d'atomes avec la succession $O/A^{II}/O/B^{VI}/O...$ Les structures peuvent donc être comparées et analysées simplement à partir de ces plans.

Nous avons ensuite étudié les spectres de vibrations des chromates et des molybdates des éléments de transition. Cependant, la faible symétrie des structures cristallographiques rencontrées n'en permet pas une interprétation simple. Aussi, nous les avons comparés à ceux de treize métallochromates et d'un métallomolybdate. Nous avons ainsi pu attribuer les bandes d'absorption correspondant aux vibrations de valence des groupements $(BO_4)^{2-}$ et proposer un calcul approché des constantes de force des liaisons B-O. Cette étude a montré que dans tous les cas la coordination du cation Mo^{+6} est tétraédrique et que la transition $B \rightleftarrows A$ des molybdates fait intervenir une modification relativement importante de la liaison Mo-O.

Enfin, l'attribution des bandes d'absorption U.V.-visible des sulfates, séléniates, chromates et molybdates de Cobalt et de Nickel

.../...

nous a permis de calculer pour ces composés, le paramètre 10 Dq du champ cristallin et le paramètre B de répulsion interélectronique. Ces résultats montrent que la liaison A-O, ionique, présente un pourcentage covalent important. D'autre part, ils permettent de calculer la participation de l'énergie de stabilisation, apportée par le champ cristallin, à l'énergie totale de transition, mesurée par un microcalorimètre CALVET. Nous avons ainsi montré que, dans le cas des transitions B $\rightleftarrows$ A des molybdates, le champ cristallin est déterminant. Dans les autres cas, la stabilisation de la forme de plus faible volume est probablement d'origine magnétique.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons cherché à appliquer au molybdate de Cobalt les hypothèses généralement avancées sur les mécanismes de l'oxydation catalytique. Dans le cadre de l'étude de l'oxydation des hydrocarbures catalysés par des oxydes covalent ou des oxysels, certains auteurs ont apporté un faisceau convergent de preuves de la participation des atomes d'Oxygène du réseau à l'acte catalytique. Nous avons montré que cela implique trois conditions pour le catalyseur :

- il doit présenter un système oxydo-réducteur simple et hautement réversible ;

- les atomes d'Oxygène doivent pouvoir migrer à l'intérieur du solide. Ils ne peuvent migrer que sous forme ionique ; donc,

- les électrons doivent pouvoir se déplacer pour maintenir la neutralité électrique en tout point du solide.

.../...

F - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) - Synthèses chimiques.

Certaines synthèses ont été réalisées sous haute pression. Dans ce cas, deux méthodes ont été utilisées :

- la méthode anhydre : autoclave BASSET 1000 bars, 950°C ;
- la méthode hydrothermale (Institut des Hautes Pressions, Bellevue). Une ampoule d'or, scellée, qui contient les produits de départ, est traitée à des températures compríses entre 400°C et 600°C, sous une pression de 1000 bars.

2) - Analyses radiocristallographiques.

Les diagrammes de diffraction X de poudres polycristallines ont été obtenus par des méthodes classiques : chambre SEEMAN-BOHLIN, montage en transmission et diffractographe C.G.R., montage par réflection avec diverses anticathodes : Fe, Co ou Cu.

L'affinement des paramètres de maille a été réalisé sur calculatrice électronique par la méthode des moindres carrés.

.../...

3) - Analyses thermiques.

3.1) - Gravimétriques.

Nous avons utilisé une microbalance SETARAM à deux plateaux plongeants dans deux fours symétriques. Elle a pour sensibilité : 10^{-5} g. La perte de masse expérimentale est de l'ordre de 1 à 5.10^{-3} g.

Le contrôle de la phase gazeuse est obtenu par un équipement de vide de type "chimisorption" et par une circulation de gaz. La température du four est contrôlée par un régulateur de température SETARAM RT 3000.

3.2) - Différentielles.

Elles ont été réalisées avec un semi-micro analyseur thermique différentiel B.D.L. (licence C.N.R.S.), sous atmosphère contrôlée et avec des quantités de 2 à 3.10^{-3} g de produit.

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil KIPP-ZONEN (sensibilité sur le Δt : 2.10^{-6} V).

4) - Analyses de surfaces.

Pour ces études, nous avons disposé d'un microscope électronique JEOL qui permet en outre la diffraction des électrons.

.../...

5) - Spectrographie infrarouge et RAMAN.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur spectromètres PERKIN-ELMER 457 et 521. Divers agents dispersifs ont été utilisés : NUJOL, KBr et CsI en pastilles. Une cellule basse température permet l'enregistrement des spectres à la température de l'azote liquide. Les spectres RAMAN ont été réalisés par les maisons HUET, CODERG et VARIAN.

6) - Spectrographie U.V.-visible.

Un spectrographe BECKMAN DK-2A a été utilisé. Il est muni d'une sphère de réflection diffuse. Une cellule basse température a été réalisée.

.../...

BIBLIOGRAPHIE

(1) - K. BRANDT
Arkiv. Kemi., 17 A, 1, 1943

(2) - J. POLJAK
Acta crystallogr., 11, 306, 1958

(3) - P.A. KOKKOROS, P.J. RENTZEPERIS
Acta crystallogr., 11, 361, 1958 et 119, 234, 1913

(4) - S.G. ABRAHAMS, J.M. REDDY
J. chem. Phys., 43, 2533, 1965

(5) - G.W. SMITH, J.A. IBERS
Acta crystallogr., 19, 269, 1965

(6) - G.W. SMITH
Acta crystallogr., 15, 1054, 1962

(7) - S.C. ABRAHAMS
J. chem., 46, (6), 2052, 1967

(8) - R.O. KEELING
Acta crystallogr., 10, 209, 1957

(9) - E. GERBERT, L. KILBORG
Acta chem. Scand., 21, 2575, 1966

(10) - P.I. DIMARAS
Acta crystallogr., 10, 313, 1957

(11) - P.J. RENTZEPERIS, C.T. SOLDATOS
Acta crystallogr., 11, 686, 1958

(12) - M.J. COING-BOYAT
Acta crystallogr., 12, 939, 1959

(13) - C. PISTORIUS
Amer. Mineralogist., 45, 744, 1960

(14) - C. PISTORIUS
Naturwissenschaften, 48, 129, 1961

(15) - R.J. RENTZEPERIS
Acta crystallogr., 14, 1306, 1961

.../...

(16) - B. RAMARAO
Acta crystallogr., 14, 321, 1961

(17) - C. PISTORIUS
Z. Kristallogr., 116, 220, 1961

(18) - H.J. COING-BOYAT
C.R. Acad. Sci., 225, 1962, 1962.

(19) - G. WILL, B.C. FRAZER, D.E. COX
Acta crystallogr., 19, 854, 1965

(20) - H.C. SNYMAN, C.W.F.T. PISTORIUS
Z. Kristallogr., 120, 317, 1964

(21) - P. COURTINE
Thèse, Paris, 1966

(22) - L.P. LTOVSKINA, M.L. MEIL'MAN, V.G. ANDRIANOV, N.I. SERGEEVA
Zh. Struk. Khimii, 6 (4), 643, 1965

(23) - S.C. ABRAHAMS, J.L. BERNSTEIN, P.B. JAMEISSEN
J. chem. Phys., 48 (6), 26, 1968.

(24) - A.P. YOUNG, M.C. SCHARTZ
Science, 141, 348, 1963

(25) - J.C. DAUMAS
Thèse, Paris, 1968

(26) - J.Y. TRAMBOUZE, Y. COLLEUILLE
C.R. Acad. Sci., 252, 497, 1956

(27) - A.W. SLEIGHT, B.L. CHAMBERLAND, J.F. WEIHER
Inorg. Chem., 7 (6), 1093, 1968

(28) - A.W. SLEIGHT, B.L. CHAMBERLAND
Inorg. Chem., 7 (6) 1672 , 1968

(29) - O. MULLER, R. ROY, W.B. WHITE
J. amer. Ceram. Soc., 51 (12), 693, 1968

(30) - M. GROGER
Sitzbert Akad. Wien, 112, 263, 1903 et 113, 155, 1904
M. GROGER
Z. anorg. Chem., 49, 196, 1906 et 58, 412, 1908

(31) - W.H. HARTFORD, K.A. LANE
J. amer. chem. Soc., 72, 1286, 1950

.../...

(32) - H.G. COLE, L.F. LEBROCQ
J. Appl. Chem., 5, 149, 1955

(33) - M. NORTZ, H. RABATE
Peinture Pigments Vernis, 27, 681, 1951

(34) - O.F. TARR, M. DARRIN, L.G. TUBBS
J. amer. chem. Soc., 66, 929, 1944

(35) - A. BRIZZOLARA, R.R. DENSLOW, R.W. RUMBEL
Ind. Engng. Chem., 29, 656, 1937

(36) - J. AMIEL, M. NORTZ
Bull. Soc. chem., 502, 1950

(37) - R.D. SHANON, C.T. PREWIT
Acta crystallogr., B 25 (5), 925, 1969

(38) - P. PH. CORD, P. COURTINE, G. PANNETIER
Bull. Soc. chim., 7, 2461, 1971

(39) - A.I. TSAVERA, E. GYUNNER
Zh. neorg. Kim., 13 (8), 2247, 1968

(40) - W. FEITKNECHT, L. HUGI-CARMES
Helv. chim. Acta, 37 (7), 2093, 1954
W. FEITKNECHT, L. HUGI-CARMES
Helv. chim. Acta, 37 (7), 2107, 1954

(41) - H. PEZERAT
Thèse, Paris, 1967

(42) - A. ZEMAN, J. ZEMAN
Acta crystallogr., 10, 409, 1957

(43) - G. GATTOW, J. ZEMAN
Z. anorg. allg. Chem., 293, 16, 1958

(44) - K. KOHLER, W. FRANKE
Acta crystallogr., 17, 1088, 1964

(45) - C.F. BUHRER, L. HO
Appl. opt., 3, 314, 1964

(46) - H. PALACHEC
Amer. J. Sci., 237, 447, 1939

(47) - I.M. RUMANOVA, G.F. VOLODINA
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 133, 78, 1958

.../...

(48) - N. LENDORMY
Chem. anal., 44, 225, 1962

(49) - C. RICCHICCIOLI
C.R. Acad. Sci., 257, 3851, 1963

(50) - H.R. OSWALD
Helv. chim. Acta, 48, 601, 1965

(51) - T. TAKESHITA, R. OHNISHI, T. MATSU, K. TANBE
J. phys. Chem., 69, 4077, 1965

(52) - J.R. FERRARO, A. WALKER
J. chem. Phys., 42, 1278, 1965

(53) - J.M. BREGEAULT
Thèse, Paris, 1970

(54) - L. BEN DOR, R. MARGALITH
Inorg. chem. Acta, 1, 49, 1967

(55) - C. POSTMUS, J.R. FERRARO
J. chem. Phys., 48, 3605, 1968

(56) - K.A. WILHELMI
Acta Chem. Scand., 12, 1958, 1965

(57) - C. WADJER
Thèse, Paris, 1968

(58) - M. BLANCHARD, G. LOUGET
Bull. Soc. Chim., 3, 814, 1971

(59) - O. KRAUSE, W. THEIL
Berkeram Ges., 15, 101, 1934

(60) - G.M. FAULRING, W.K. ZWICKER, W.D. FORGENG
Amm. Min., 45, 947, 1960

(61) - D.H. SPEIDEL, A. MUAN
J. amer. Ceram. Soc., 46, 577, 1963

(62) - E.W. NUFFIELD, Geol. Soc. Amm. Meus.
Geol. Soc. Amm. Meus., 85, 195, 1962

(63) - J.A. CAMPBELL
Spectro. chim. Acta, 21, 1333, 1965
21, 851, 1965

.../...

(64) - G. NAIRIN
J. indian chem. Soc., 44, 694, 1966

(65) - S.C.H. BRIGGS
Z. anorg. allg. Chem., 56, 246, 1907
66, 325, 1909

(66) - P.PH. CORD, H. CHARCOSSET, P. COURTINE
Bull. Soc. chim., 1, 57, 1969

(67) - P.PH. CORD, P. COURTINE, G. PANNETIER, J.C. DAUMAS, R. MONTARNAL
Bull., Soc. chim., 12, 4816, 1968

(68) - E.B. WILSON, J.C. DECIUS, P.C. CROSS
Molecular Vibrations, Mc GRAW, H. 11, 1955

(69) - O. MULLER, W.B. WHITE, R. ROY
Spectrochim. Acta, 25A, 1491, 1969

(70) - J.M. LIPSH
Thèse, Eidhoven, 1968

(71) - G.M. CLARK, W.P. DOYLE
Spectrochim. Acta, 22, 1441, 1966

(72) - R.G. BROWN, J. DENNING, A. HALLET, S.D. ROSS
Spectrochim. Acta, 26A, 963, 1970

(73) - P.J. MILLER, Spectrochim. Acta, 27A, 957, 1971

(74) - H. WINSON, R.S. HALFORD
J. chem. Phys., 17, 607, 1949

(75) - J.C. DECIUS
Spectrochim. Acta, 21, 15, 1965

(76) - H. SIEBERT
Springer-Verlag, 1966

(77) - J. GUILLERMET, A. NOVAK
J. chem. Phys., 66, 68, 1969

(78) - R.F. FENSKE, C.C. SWEENEY
Inorg. chem., 3, 1105, 1964

(79) - J.P. DHAL, H. HOHANSEN
Théoret. chim. Acta (Berlin), 11, 8, 1968

(80) - M. SCROCCO
Spectrochim. Acta, 22, 201, 1966

.../...

(81) - A.B. LEVER
Inorg. electr. Spectroscopy, Elsevier, 1968

(82) - B.N. FIGGIS
Introduction to Ligand Field, J. Wiley, 1966

(83) - A.B.P. LEVER
J. chem. Educ., 45 (11), 711, 1968

(84) - H. KASPER
Monatsh. Chem., 99, 1090, 1968

(84bis) - P. COURTINE, J.C. DAUMAS
C.R. Acad. Sci., 258, 1568, 1969

(85) - B.C. FRAZER, P.J. BROWN
Phys. Rev. (U.S.A.), 125, 1283, 1962

(86) - M. PERNET, G. QUEZEL, J. COING-BOYAT, E.F. BERTAUT
Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallog., 92, 264, 1969

(87) - J.H. ASHLEY, P.C. MITCHEL
J. chem. Soc., 2821, 1968

(88) - L.G. VAN UITERT, R.C. SHERWOOD, H.J. WILLIAMS, J.J. RUBIN, W.A. BONNER
J. phys. Chem. Solids, 25, 1447, 1964

(89) - J. FERGUSSON, D.L. WOOD, K. KNOX
J. chem. Phys., 39 (4), 881, 1963

(90) - L.Y.A. MARGOLIS
J. of Catalysis, 21, 93, 1971

(91) - PH.A. BATIST, A.H.W. DER KINDEREN, Y. LEEUWENBURGH, F.A.M.G. METZ, G.C.A. SCHUIT
J. of Catalysis, 12, 45, 1968

(92) - J.M. PEACOCK
J. of Catalysis, 15, 373-406, 1969

(93) - K. KEISER, PH.A. BATIST, G.C.A. SCHUIT
J. of Catalysis, 15, 256, 1969 et 15, 267,1969

(94) - G.K. BORESKOV
Adv. Catalysis, 15, 285, 1964

(95) - E.R.S. WINTER
Inorg. Phys. Theor., A, 2889, 1968

.../...

(96) - H. KAKIOKA, V. DUCARNE, S.J. TEICHNER
J. chem. Phys., 11-12, 715-732, 1971

(97) - M. BLANCHARD, G. LOUGET
Bull. Soc. chim., 3, 814, 1971 et 8, 3071, 1972

(98) - G.W. KEULKS
J. of Catalysis, 19, 232, 1970

(99) - R.D. WRAGG, P.G. ASHMORE, J.A. HOCKEY
J. of Catalysis, 22, 49, 1971

(100) - J.B. COODENOUGH
Bull. Soc. chim., 4, 1200, 1965

(101) - J.B. GOODENOUGH
J. of Solid State Chem., 1, 349, 1970

(102) - J.H. PERLESTEIN
J. of Solid State Chem., 3, 217, 1971

(103) - L. KATZ, R. WARD, W.M. Mc CARROL
J. amer. chem. Soc., 79, 5410, 1957

(104) - J.P. SUCHET
Crystal Chemistry and Semiconductors, Academic press, 1971

(105) - F.P. EMMENGER, H. ROETSCHI
J. phys. Chem. Solids, 32, 785, 1971

(106) - J. MARS, D.W. VAN KREVELEN
Chem. Eng. Sci., 3 (suppl.), 41, 1954